UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS

TESIS

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS $LaF_3 : Nd^{3+}$, POR EL MÉTODO WET CHEMISTRY Y SU CARACTERIZACIÓN USANDO ESPECTROSCOPÍA ÓPTICA Y DRX

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA

ELABORADO POR:

ELIUS PALACIOS QUINTANA

ASESOR:

DR. HECTOR LORO RAMIREZ

LIMA - PERÚ

2018

DEDICATORIA

El presente trabajo va dedicado a mi familia y en especial a mi mamá, por ser la persona que me brindo su apoyo incondicional para la iniciación de mi carrera. Gracias a su esfuerzo del día a día, el cual fue una motivacion para avanzar en mi carrera. Sobre todo le agradezco por formarme con valores y respeto a los demás.

A mi esposa Maggie y a mis hijos E. Francisco y E. David los cuales ha sido un estimulo para el avance y culminación de la tesis.

Para mi asesor, por su constancia así como también en la dedicación de la supervision de los avances que se presentaba de la tesis.

Toda esta tesis ha sido posible gracias a ellos.

AGRADECIMIENTO

A mi asesor Dr. Hector Loro Ramirez por hacerme participe de sus proyectos de investigación. También a la Dra.Carmen Eyzaguirre Gorvenia por las instalaciones de su laboratorio de Óptica Fotónica y por último a mi compañero de laboratorio Ruben Puga Correa por su apoyo en las medidas de los espectros y la toma de imágenes.

Al Concytec, por el convenio 167-FONDECYT-UNI por el apoyo al programa de Postgrado de la UNI.

Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México (IFUNAM) por los espectros de DRX.

RESUMEN

En la presente tesis se describe la síntesis del Trifluoruro de Lantano(LaF_3) dopado con 25% at. de Neodimio por el método Wet Chemistry.

Usando un espectrómetro CCD lineal, junto al software Spectrum-Studio se halló el espectro de absorción y de emisión de las nanopartículas $LaF_3: Nd^{3+}$, obteniendose los niveles de energía del Nd^{3+}, los cuales fueron identificados usando el diagrama de Dieke para el Neodimio.

Las nanopartículas $LaF_3: Nd^{3+}$, en muestra de polvo, se caracterizaron por la técnica de difracción de Rayos X(DRX). Se determinó el tamaño de los cristales, usando el espectro de difracción de rayos X y la ecuación de Debye-Scherrer, siendo del orden de los 20 nm.

Se presentan las imágenes obtenidas con una cámara térmica las cuales evidencia un aumento en la temperatura, alcanzando los 45,2°C. El incremento se logro al hacer incidir un láser infrarrojo de 808nm con una potencia de 1,7 W sobre las nanopartículas $LaF_3: Nd^{3+}$.

Las nanopartículas $LaF_3: Nd^{3+}$, con la propiedad de aumentar la temperatura pueden ser útiles en terápias fototérmicas. Se ha reportado en la literatura que estas nanopartículas son no tóxicas lo cual hace prominentes candidatas en el campo de las bioimágenes.

ABSTRACT

In this thesis, the synthesis of the Lanthanum Trifluoride (LaF_3) doped with 25 % at. of Neodymium by the Wet Chemistry method,is described.

With a linear CCD spectrometer and the Spectrum-Studio software, the absorption and emission spectrum of the $LaF_3: Nd^{3+}$ nanoparticles was found, and the energy levels of Nd^{3+} were identified using the Dieke diagram for Neodymium.

The $LaF_3: Nd^{3+}$ nanoparticles, powder sample, were characterized by the X-ray diffraction (XRD) technique. The size of the crystals was determined, using the X-ray diffraction spectrum and the Debye-Scherrer equation, being of the order of 20 nm.

Thermal images obtained with a thermal camera are presented, which shows an increase in temperature, reaching 45,2°C. The increase was achieved by striking a 808 nm infrared laser with a power of 1,7 W on the $LaF_3: Nd^{3+}$ nanoparticles.

$LaF_3: Nd^{3+}$ nanoparticles, with the property of increasing the temperature, can be applied to photothermal therapies. It has been reported in the literature that these nanoparticles are non-toxic which makes them prominent candidates in the field of bioimages.

PRÓLOGO

En la actualidad el Perú cuenta con depósitos de tierras raras por lo que es muy conveniente abordar líneas de investigación que las involucren. Estos elementos de tierras raras entre otras cosas son usados como dopantes en cristales. Las tierras raras como dopantes en una estrucutra cristalina se convierten en emisoras de radiación al ser excitadas adquiriendo el arreglo cristal-impureza singulares propiedades ópticas. Actualmente existe un fuerte interés en la síntesis de nanopartículas dopadas con iones de tierras raras.

El método Wet Chemistry es uno de los métodos usados con bastante frecuencia para sintetizar nanopartículas dopadas con iones de tierras raras. Esta técnica requiere equipos de bajo costo y es de fácil montaje. Como matriz se eligió el trifluoruro de Lantano(LaF_3) dada que los iones de tierras raras pueden ocupar el lugar del lantano. Los iones de tierras raras tiene propiedades físicas ópticas que en la actualidad tienen una amplia aplicación en bioimágenes, terápia fototérmica, láser, etc.

Para el tratamiento de algunas enfermedades se recurre a la terápia fototérmica, la cual hace uso de la radiación electromagnética. Con la radiación infrarroja se excita una banda específica del Neodimio, el cual libera energía vibracional(vibración de fonónes). La terápia fototérmica es capaz de usar la longitud de onda que es menos energética y por tanto menos dañina para las células y tejidos.

De lo anterior se busca darle funcionalidad y un valor agregado a estos elementos de tierras raras.

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN **9**

1.1 Generalidades 9

1.2 Problemática 10

1.3 Objetivos Generales 11

1.4 Objetivos Específicos 12

2 FUNDAMENTO TEÓRICO **13**

2.1 Espectroscopia 13

2.2 El espectro electromagnético 13

2.3 Interacción de la radiación con la matería 16

2.4 Reglas de acoplamiento para los Lántanidos. 21

2.5 Transiciones entre estados electrónicos 27

2.6 Estructura electrónica de las tierras raras 29

2.7 Estructura cristalina del $LaF_3 : Nd^{3+}$ 31

2.8 Métodos de síntesis 33

2.8.1 Método Wet Chemistry 33

2.8.2 Método Hidrotermal 34

2.8.3 Método Microondas 35

2.8.4 Método Coloidal 35

2.8.5 Método Solvotermal 36

2.9 Espectroscopia Óptica de Absorción 37

2.10 Espectroscopia Óptica de Emisión 39

2.11 Método de difracción de Rayos X 40

2.11.1 Método de polvo cristalino 41

2.12 Ecuación Deybe-Scherrer 43

3 RESULTADOS EXPERIMENTALES **44**

3.1 Síntesis de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$ 44
3.1.1 Equipos para la síntesis de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$ 44
3.1.2 Proceso de síntesis de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$. . 47
3.2 Caracterización Óptica 52
3.2.1 Equipos 52
3.2.2 Espectroscopía de Absorción 54
3.2.3 Espectroscopía de Emisión 62
3.3 Caracterización por DRX 63
3.3.1 Equipo 63
3.3.2 Espectro de DRX 64
3.4 Determinación del tamaño de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$ . . 65
3.5 Imágenes térmicas de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$. 66
3.5.1 Equipos usados para la toma de imágenes térmicas. 66
3.5.2 Resultados obtenidos 69

4 CONCLUSIONES 72

5 RECOMENDACIONES 73

6 REFERENCIAS 74

7 ANEXO 77
7.1 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM). 77
7.2 Imágenes SEM de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$. 77

ÍNDICE DE FIGURAS

1 Figura 2.1. El espectro electromagnético 14

2 Figura 2.2. Interacción de la REM con la matería 17

3 Figura 2.3. Diagrama de Jablowski con las diferentes transiciones entre estados electrónicos de una molécula 18

4 Figura 2.4. Diferentes contribuciones a la energía de los niveles de los lantánidos. I: Interacción de Coulomb, II: Spin-órbita. III:Campo cristalino 21

5 Figura 2.5. Diagrama de Dieke para los iones Lantánidos trivalentes. 24

6 Figura 2.6. Diagrama de Dieke para el ion Neodimio (Nd^{3+}) 25

7 Figura 2.7. Funciones de onda radial $4f$, $5s$, $5p$ y $6s$ para el Nd^{3+} . 30

8 Figura 2.8. Funciones de onda radial $4f$, $5s$, $5p$ y $6s$ para el Nd^{3+} . 31

9 Figura 2.9. Estructura cristalina del $LaF_3 : Nd^{3+}$ 32

11 Figura 2.11. Diagrama para la obtención del espectro de absorción. 37

12 Figura 2.12. Niveles de estados involucrados en el espectro de Absorción y Emisión. 38

13 Figura 2.13. Espectro de Absorción del ión Neodimio, Nd^{3+}. 38

14 Figura 2.14. Espectro de Emisión del ión Neodimio, Nd^{3+}. 39

15 Figura 2.15. Sistema de XRD para muestras en polvos. 41

16 Figura 2.16. Espectro de DRX para el ión Neodimio, Nd^{3+}. 42

17 Figura 3.1. Horno de tipo manta. 44

18 Figura 3.2. Agitador magnético con termocupla. 45

19 Figura 3.3. Balanza electrónica de marca Henkel. 45

20 Figura 3.4. Centrifugadora modelo PLC-012E. 46

21 Figura 3.5. Utensilios usados en la síntesis. 46

22 Figura 3.6. Esquema de sintesís de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$. 47

23 Figura 3.7. Pesado de las sustancias. 48

24 Figura 3.8. Montaje del experimento para la síntesis. 49

25 Figura 3.9. Napotarticulas $LaF_3 : Nd^{3+}$ suspendidas. 49

26 Figura 3.10. Los eppendorf que contienen las nanopartículas en la centrifugadora. 50

27 Figura 3.11. Nanopartículas en la parte inferior de los eppendorf. . 50

28 Figura 3.12. Nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$. 51

29 Figura 3.14. Módulo de láser IR de 808nm. 53

30 Figura 3.15. Cubeta de cuarzo UV-VIS 53

31 Figura 3.16. Esquema para la obtención del espectro de absorción. . 54

32 Figura 3.17. Montaje para tomar el espectro de absorción. 55

33 Figura 3.18. Espectro de Absorción de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$. 55

34 Figura 3.19. Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow^2 K_{13/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow^4 G_{7/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow^4 K_{9/2}$. 56

35 Figura 3.20. Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow^4 G_{5/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow^2 G_{7/2}$. 56

36 Figura 3.21. Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow^2 H_{11/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow^4 F_{9/2}$. 57

37 Figura 3.23. Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow^4 S_{3/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow^4 F_{7/2}$. 57

38 Figura 3.24. Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow^2 H_{9/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow^4 F_{5/2}$. 58

39 Figura 3.25. Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow^4 F_{3/2}$. 58

40 Figura 3.26. Esquema para la determinación del espectro de Emisión de las nanopartíulas $LaF_3 : Nd^{3+}$. 62

41 Figura 3.27. Espectro de Emisión de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$. 62

42 Figura 3.28. Difractómetro de marca Bucker. 63

43 Figura 3.29. Difraccion de Rayos X de la muestra $LaF_3 : Nd^{3+}$. . . 64

44 Figura 3.30. Gráfica 2θ vs. Intensidad. 65

45 Figura 3.31. Cámara térmica de imágenes de modelo HT-02 66

46 Figura 3.32. Módulo de láser IR de 808nm. 67

47 Figura 3.33. Lente convergente de marca Leybold. 67

48 Figura 3.34. Cubeta de cuarzo UV-VIS 68

49 Figura 3.35. Esquema para la toma de imágenes térmicas 69

50 Figura 3.36. Montaje para la obtención de las imágenes térmicas. . 69

51 Figura 3.37. Imágen térmica del agua destilada. 70

52 Figura 3.38. Imágen térmica de las nanopartículas de LaF_3 : Nd^{3+} disueltas en agua destilada. 71

53 Figura 3.39. Diagrama de niveles del Nd^{3+}. 71

54 Figura A1. Imágenes SEM para las nanopartículas LaF_3 : Nd^{3+}, con un aumento de x20,000(a), x50,000(b), x150,000(c) y x370,000(d). 78

55 Figura A2. Tamaño de las nanopartículas medido por SEM. 79

56 Figura A3. Imagen SEM para ver la concetración de la muestra. . . 79

57 Figura A4. Análisis de la muestra $LaF_3 : Nd^{3+}$. 80

58 Figura A5. Concentración de la muestra $LaF_3 : Nd^{3+}$. 80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estado base del átomo e ion de los elementos Lantánidos. 29

Tabla 2. Longitud de onda y energía para distintos estados del ión Nd^{3+} . 61

Tabla A1. Concentración de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$. 81

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

El término de síntesis se refiere a la creación de nanopartículas. Para obtener las nanopartículas se hace uso del método químico seguido de métodos físicos tales como la centrifugación, evaporación y trituración mecánica.

Las nanopartículas inorgánicas son estables lo cual nos permite tener el tamaño y forma(geometría) definidos que dan como resultado propiedades físicas específicas para una determinada aplicación.

Mediante la espectroscopía óptica se analizan las nanopartículas a partir de su interacción con radiación electromagnética. La espectroscopía óptica de absorción es de particular importancia pues nos permite no solo verificar la incorporación de los iones de tierras raras en el cristal sino también estudiar el efecto del entorno cristalino sobre los iones.

1.2 Problemática

En la actualidad hay enfermedades tales como el cáncer que requieren de una intervención directa, para evitar este procedimiento se están haciendo estudios con nanopartículas para realizar intervenciones no invasivas.

Hay muchas nanopartículas que son candidatos para realizar esta labor, pero a la vez presentan deficiencias tales como la toxicidad, absorción, costo de la producción y procedimiento para obtener las nanopartículas.

Se requiere usar elementos de tierras raras como dopantes para obtener nanopartículas, que presenten propiedades físicas mutifuncionales tales como poder incrementar la temperatura en una pequeña zona de interés con el fin de poder eliminar células cáncerigenas. Este cambio de temperatura se logra al hacer incidir un láser de una determinada frecuencia y potencia sobre las nanopartículas.

1.3 Objetivos Generales

⋆ Producir nanopartículas dopadas con iones de tierras raras multifuncionales, tal que al interactuar radiación infrarrojo sobre ellas, eleven su temperatura. Estas características son fundamentales para que las nanopartículas tengan aplicaciones en terápia fototérmicas.

1.4 Objetivos Específicos

⋆ Realizar la síntesis de las nanopartículas LaF_3 dopadas con impurezas Nd^{3+}.

⋆ Caracterizar las nanopartículas LaF_3: Nd^{3+} por espectroscopia óptica de absorción y emisión.

⋆ Caracterizar las nanopartículas LaF_3: Nd^{3+} por Difracción de Rayos X .

⋆ Determinar el tamaño de las nanopartículas LaF_3: Nd^{3+} por la ecuación Deybe- Scherrer.

⋆ Determinar el aumento de temperatura, de las nanopartículas LaF_3: Nd^{3+} al interactuar con un láser IR de 808nm, usando una cámara térmica.

2 FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Espectroscopia

La espectroscopia es una rama de la física que se ocupa del estudio de la radiación absorbida, reflejada, emitida, o dispersada por una sustancia. Aunque, en sentido estricto, el término "radiación" sólo se ocupa de los fotones, también implica la interacción de otros tipos de partículas(neutrones, electrones y protones), que se utilizan para investigar la materia.

La interpretación de los espectros ópticos de sólidos es una tarea complicada ya que requiere una comprensión de la estructura atómica y electrónica de los átomos y moléculas que lo conforman. A diferencia de los líquidos y gases, las unidades básicas de sólidos (átomos o iones) están dispuestos periódicamente en largas (cristales) o corto orden. Este aspecto confiere características particulares a las técnicas espectroscópicas utilizadas para analizar los sólidos, y da lugar a la espectroscopia de estado sólido[1].

2.2 El espectro electromagnético

Los diferentes tipos de radiación se clasifican de acuerdo al espectro electromagnético que se observa en la figura 2.1. El espectro electromagnético se divide tradicionalmente en siete regiones espectrales conocidas; ondas de radio, microondas, infrarrojos, luz visible, ultravioleta, rayos X y rayos γ. Todas estas radiaciones tienen en común el hecho de que se propagan a través del espacio en forma de ondas electromagnéticas transversales y a la misma velocidad, $c \cong 3 \cdot 10^8 ms^{-1}$ en el vacío. Las diversas regiones espectrales del espectro electromagnético difieren en longitud de onda y frecuencia lo que conduce a diferencias

sustanciales en su generación, detección y la interacción con la materia. Cada tipo de radiación electromagnética monocromática es generalmente etiquetado por su frecuencia(ν), longitud de onda(λ) y energía fotónica(E)[1].

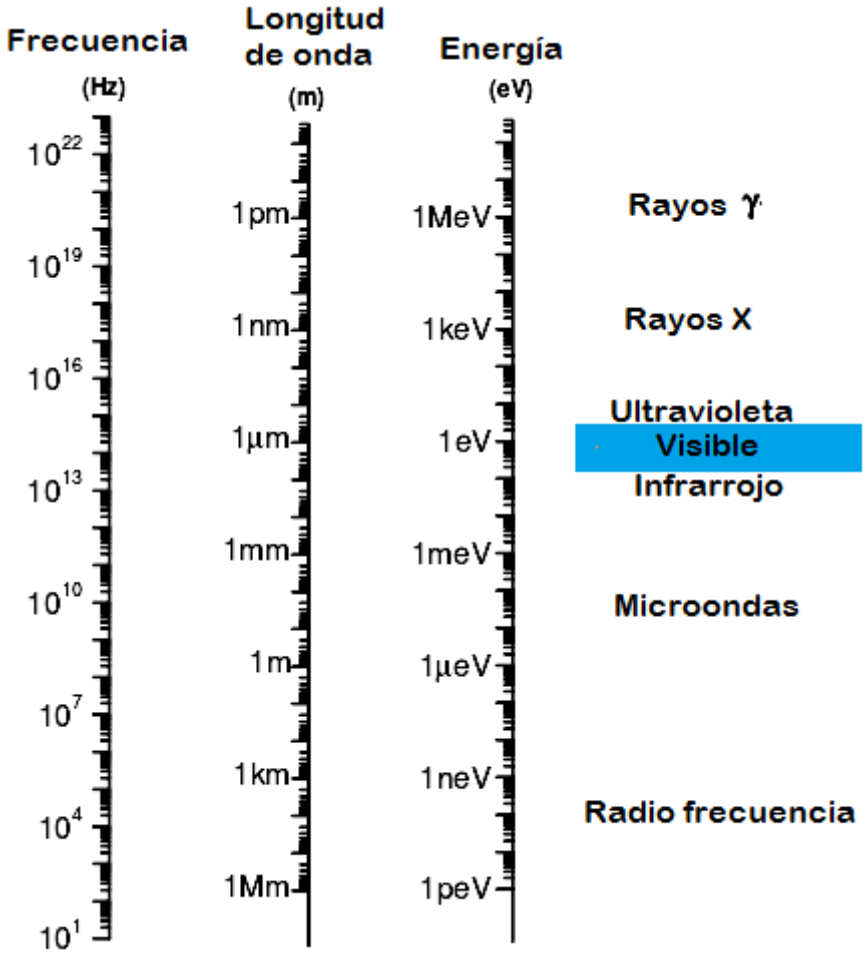

Figura 2.1. El espectro electromagnético[1].

Los átomos en los sólidos vibran en frecuencias que van desde de 10^{12} hasta 10^{13}Hz.

La absorción infrarroja y la dispersión Raman son las técnicas espectroscópicas vibracionales más relevantes. Ambas técnicas se utilizan para caracterizar los modos vibracionales de las moléculas y sólidos. Las técnicas de vibración son muy

útiles en la identificación de complejos de vibración en diferentes materiales y en la caracterización de los cambios estructurales en sólidos.

Los niveles de energía electrónicos están separados por una amplia gama de valores de energía. Los electrones situados en los niveles de energía exteriores son los responsables de transiciones en un intervalo de aproximadamente 1-6 eV. Estos electrones son llamados electrones de valencia y pueden ser excitados con luz ultravioleta(UV), visible (VIS) o infrarrojo cercano(IR) incluso en un rango de longitud de onda de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 3000 nm. Esta gama de longitud de onda se denomina el rango óptico y da lugar a la espectroscopia óptica. Estos electrones de valencia son responsables de un gran número de propiedades físicas y químicas[1].

Las propiedades ópticas de una muestra están determinadas por su estructura electrónica, esto es, por los distintos niveles de energía permitidos a los electrones, y por el tipo de estructura cristalina del material. Aunque en general no es posible obtener automaticamente dichos niveles, existen teorías que permiten obtener soluciones semicuantitativas e interpretar el resultado de la interacción entre la luz y el material.

Si la muestra con propiedades ópticas se encuentra como impureza en otro material, la estructura cristalina del segundo influye en las propiedades ópticas del primero. De esta manera es posible diseñar materiales con distintas características usando el mismo ion ópticamente activo. Pero para poder diseñar estos materiales primero es necesario entender la interacción entre la luz y la matería y poder cuantificar esta interacción. La espectroscopia comprende una serie de técnicas que permiten lograr este objetivo[2].

2.3 Interacción de la radiación con la matería

Si una muestra sólida se ilumina con un haz de luz de intensidad I_o, percibimos que la intensidad de este rayo se atenúa después de cruzar la muestra; es decir, la intensidad del haz transmitido I_t es inferior que I_o. Los procesos que contribuyen a esta atenuación son los siguientes:

Absorción, si la frecuencia del haz es resonante con un estado de transición del fundamental a un excitado de los átomos en el sólido. Una fracción de esta intensidad es generalmente emitida (por lo general a una frecuencia más baja que el haz incidente), dando lugar a una emisión de intensidad I_e. La otra fracción de la intensidad absorbida se pierde por procesos no radiantes (calor).

Reflexión con una intensidad I_R de las superficies externas e internas.

Dispersión, con una intensidad de luz propagación I_S en varias direcciones, debido a un proceso elástico (en la misma frecuencia que el haz incidente) o inelásticas (a frecuencias más bajas y más altas que el haz incidente - dispersión Raman).

La figura 2.2 muestra los rayos emergentes después que un haz incidente de intensidad I_0 alcanza un bloque sólido. Estos haces emergentes se producen como resultado de la interacción de la luz entrante con átomos del sólido: parte de la intensidad incidente se refleja en una dirección hacia atrás como un haz de intensidad I_R. Los haces emitidos de intensidad I_e y haces dispersos de intensidad I_S se propagan en todas las direcciones. También está representado el haz transmitido de intensidad I_t[1].

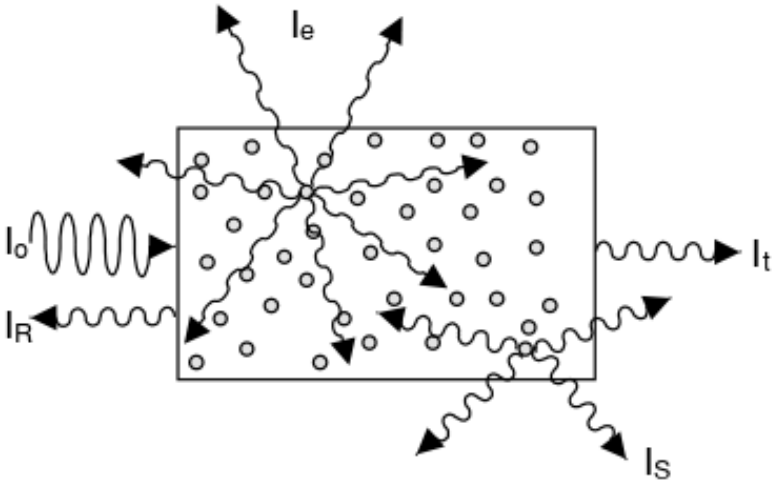

Figura 2.2. Interacción de la REM con la matería[1].

Si la longitud de onda de la luz incidente coincide con la diferencia entre dos niveles energéticos del material, esta es absorbida y posteriormente puede ser emitida en forma de luz o de calor. Este proceso de emisión de luz se denomina fotoluminiscencia, que puede ser dividido en dos tipos: fluorescencia, si la luz es emitida en menos de un milisegundo(habitual cuando ambos niveles de energía son singletes) y fosforescencia, si tarda un tiempo mayor(habitual si un nivel es singlete y l otro triplete). La emisión de calor sucede mediante la creación de fonónes: vibraciones colectivas de la red cristalina. Este proceso se conoce como desexcitación no radiativa(relajación multifonónica) y provoca un aumento de la temperatura del material.

En general se produce una mezcla de ambos procesos, como se observa en la figura 2.3. Si N es la población de un nivel (el número de iones excitados en ese nivel) su evolución con el tiempo es $N(t) = N_0 e^{-kt}$, donde $k = k_R + k_{NR}$ es la constante de desexcitación, suma de la radiativa y la no radiativa. El tiempo de vida media de la desexcitación es $\tau = \frac{1}{k}$.

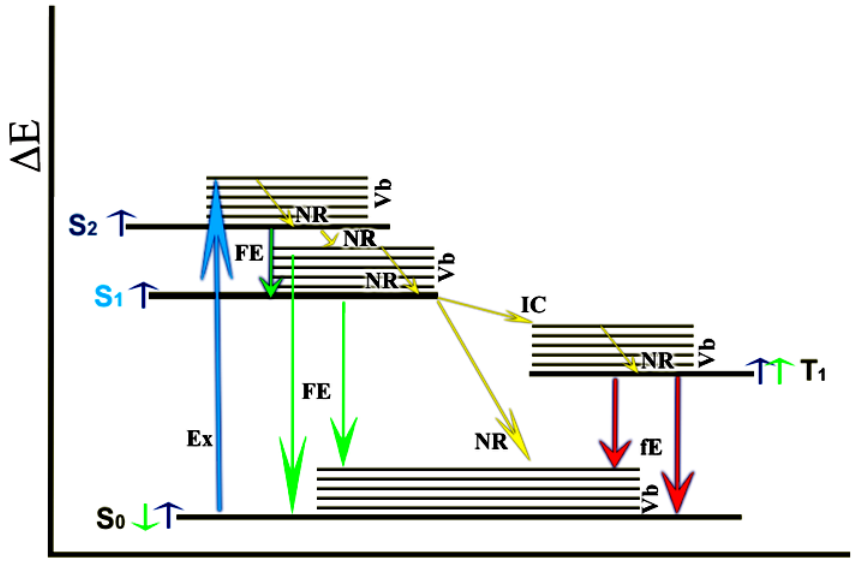

Figura 2.3. Diagrama de Jablowski con las diferentes transiciones entre estados electrónicos de una molécula[2].

De la figura 2.3, tenemos las siguientes referencias:

$\triangle E$: Diferencia de energía

S_0: Nivel electrónico basal.

S_1: Primer nivel excitado.

S_2: Segundo nivel excitado.

T_1: Triplete.

E_x: Fotón excitado.

NR: Disipación no radiativa.

FE: Emisión Fluorescente.

fE: Emisión Fosforescente.

IC: Cruce intersistema.

$\uparrow$: Electrón en el estado singlete.

$\uparrow\uparrow$: Electrones en el estado triplete.

$\downarrow\uparrow$: Electrones en el estado doblete(basal).

En iones de tierras raras, la constante de desexitación no radiativa k_{NR} depende de la diferencia de energía entre niveles próximos, ΔE, según la llamada ley del gap:

$$k_{NR} = \beta e^{-\alpha \Delta E} \tag{1}$$

$$k_{NR} = \beta e^{-\alpha' n} \tag{2}$$

Donde α y β son constantes para un mismo material y n es el número de fonones (de energía $\hbar\omega_{max}$) necesarios para cubrir la diferencia de energía $\Delta E = n\hbar\omega_{max}$ entre los estados electrónicos. La desexcitación radiativa aumenta al incrementarse la diferencia de energía entre niveles.

$$k_R \propto (\Delta E)^3 \tag{3}$$

En general para las tierras raras, k_R compite con k_{NR} si $n > 6$ fonones, mientras que las transiciones no radiativas son más probables que las radiativas (3-4 órdenes de magnitud) para estados muy próximos. En general, cuando hay estados cercanos en energía, la emisión siempre ocurre desde el estado de menor energía. En sólidos la emisión siempre tiene lugar a menor energía que la absorción(Ley de Stokes). La diferencia de energía entre los máximos de la absorción y emisión se denomina desplazamiento de Stokes.

En resumen, si la diferencia de energía entre dos niveles es menor que 6 fonones se produce la desexcitación no radiativa, y si es mayor existe una competición entre ambas desexcitaciones.

La temperatura también juega un papel en la población de estados próximos en energía. En el equilibrio térmico, la relación de poblaciones entre dos estados cercanos A_1 y A_2 (con $E_2 > E_1$) viene dado por el factor de población de Boltzmann:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{g_2}{g_1}.e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \tag{4}$$

Donde $\Delta E = E_2 - E_1$, g_i es la degeneración del nivel i, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. A temperatura ambiente $kT \approx 25meV \approx 200cm^{-1}$, por lo que dos estados separados con una energía de ese orden tendrán una cierta población y mantendrán un equilibrio o acoplamiento térmico entre ambos estados[2].

2.4 Reglas de acoplamiento para los Lántanidos.

Para describir la estructura electrónica se va a usar el formalismo de la mecánica cuántica. El hamiltoneano H es el objeto fundamental, ya que una vez conocido es posible resolver la ecuación de Schrodinger y obtener las energías y funciones de onda. Se divide el hamiltoniano en varias partes independientes.

La primera parte le corresponde a la atracción de los electrones H_o por el núcleo y su energía cinética, la segunda con la interacción de Coulomb entre ellos H_{ee} y la tercera con la interacción spin-órbita H_{so}. Se puede considerar que estas interacciones son independientes y por tanto el Hamiltoniano del ion libre se puede separar en una primera aproximación(figura 2.4).

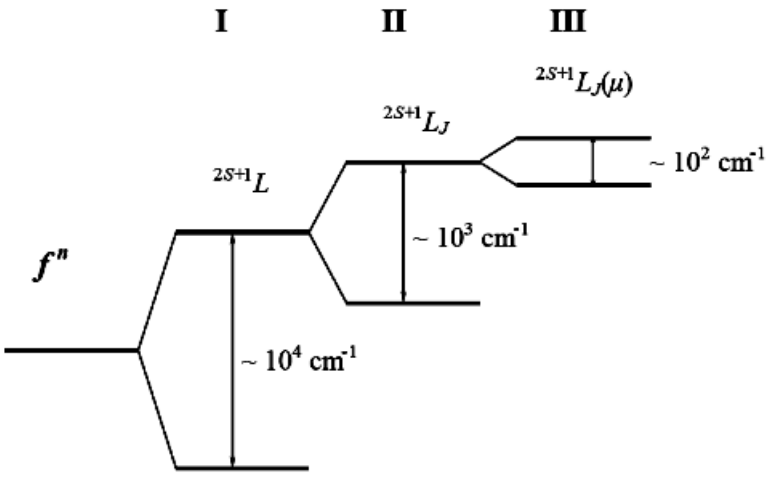

Figura 2.4. Diferentes contribuciones a la energía de los niveles de los lantánidos. I: Interacción de Coulomb, II: Spin-órbita. III:Campo cristalino [3].

$$H_{Fl} = H_o + H_{ee} + H_{so} \tag{5}$$

Para las tierras raras la importancia de los tres términos es $H_o \gg H_{ee}, H_{so}$. Se asume que $H_{ee} > H_{so}$, esto es, que las condiciones de acoplamiento LS de Russell-Saunders son válidas. Siendo más exactos se está en el caso de acoplamiento intermedio entre LS y jj.

En primer lugar, el ion puede ser tratado como un átomo de hidrógeno con un núcleo mayor y más electrones, además, como el resto de capas están completas y solo contribuyen a la energía con una constante vamos a tratar solo los electrones $4f^n$. En esta aproximación todos los electrones tienen la misma energía. Los números cuánticos relevantes de cada electrón son n = 4, $l = 3$, $0 \leq m_l \leq 3$ y $s = \pm 1/2$. La degeneración del nivel es 14 ($2l + 1 = 7$ orbital por 2 de spin). La capa se llena cumpliendo las reglas de Hund y el principio de Pauli(dos electrones no pueden tener los mismos números cuánticos).

Después se trata la repulsión entre electrones, H_{ee} que introduce los números cuánticos L y S. Los estados electrónicos se etiquetan según estos números usando la notación ^{2S+1}L, donde $L = 0, 1, 2, 3$, etc. se representa por S, P, D, etc., $L = |\overrightarrow{L}| = |\Sigma \overrightarrow{l_i}|$ y $S = |\Sigma \overrightarrow{s_i}|$, donde $\overrightarrow{l_i}$, $\overrightarrow{s_i}$ son el momento angular y de spin de cada electrón. Para obtener los valores posibles de L y S se suman los momentos de cada electrón, donde L toma los valores:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, .., \mid l_1 - l_2 \mid \tag{6}$$

A continuación se considera el spin-órbita, que clásicamente se puede interpretar como una interacción electromagnética entre el spin del electrón y el campo magnético producido al orbitar alrededor del núcleo, por lo que intervienen el spin S y el momento angular L. Este efecto desdobla los términos anteriores e

introduce el número cuántico $J = L + S$. Los estados se representan ahora mediante mutipletes $^{2S+1}L_J$, con $J = L + S, L + S - 1, ..., |L - S|$. La separación entre los diferentes J de un multiplete es del orden de 0.1 eV. La degeneración de cada nivel es $2J + 1$.

Para el praseodimio, el término $3H$ $(S = 1, L = 5)$ tiene $J = 6, 5, 4$. El estado electrónico de un ion aislado de una tierra rara se puede describir completamente usando la notación $^{2S+1}L_J$.

Este tratamiento permite obtener los estados posibles del ion, pero no informa sobre el orden en energías ni sobre la energía de cada nivel. Esta información se obtiene mediante cálculos numéricos y medidas experimentales. Para los iones trivalentes de tierras raras todo esto se recoge en el diagrama de Dieke, en la figura 2.5 no se muestra el Lantano ni el Lutecio ya que tienen la última capa completa[4].

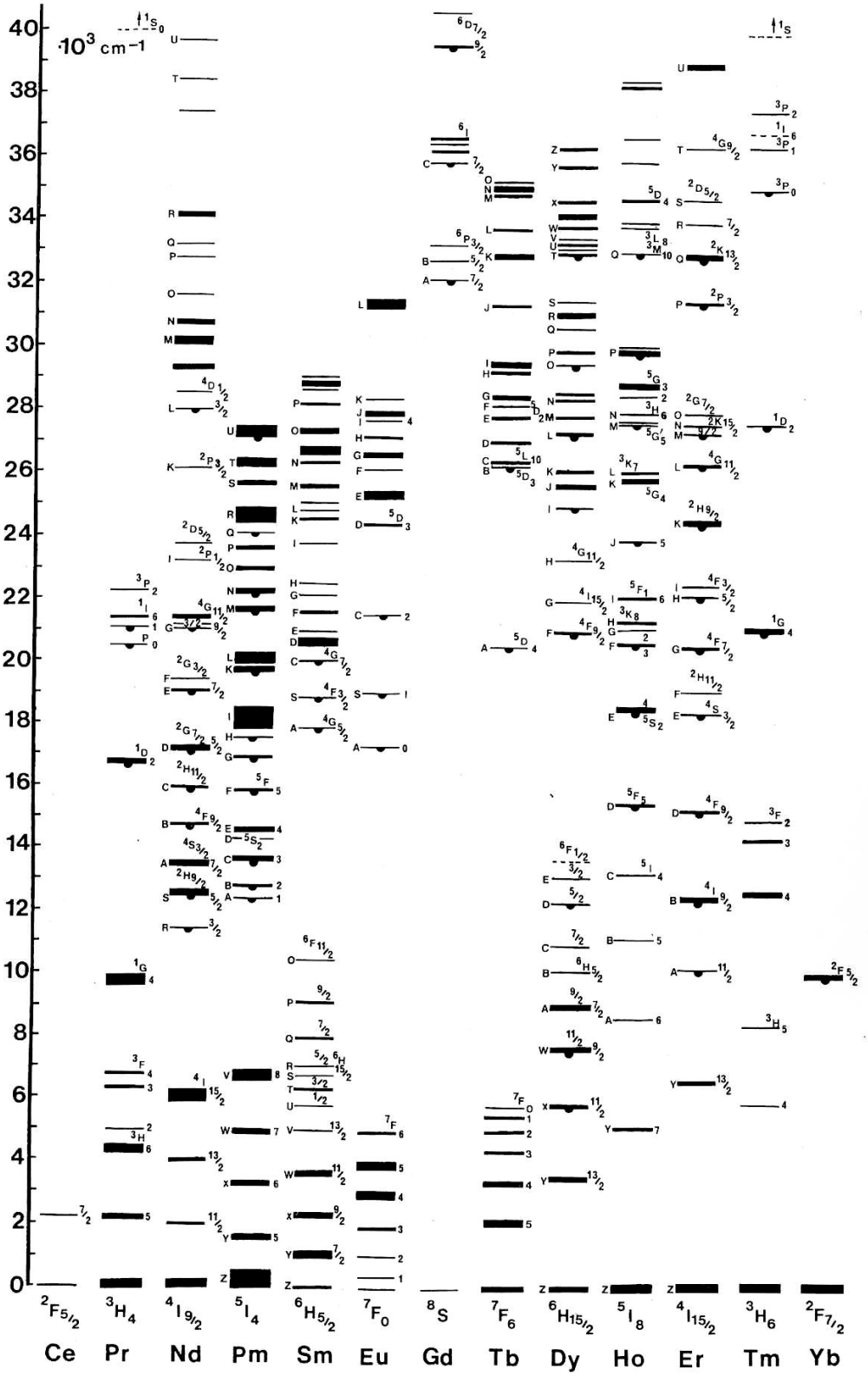

Figura 2.5. Diagrama de Dieke para los iones Lantánidos trivalentes[5].

A continuación se muestra diagrama de Dieke para el ion de tierra rara, Nd^{3+}(figura 2.6). El diagrama muestra las energías de los multipletes de las tierras raras trivalentes en la red $LaCl_3$. Las energías para el ión de Neodimio no tiene variación considerable al cambiar de matriz.

La anchura de cada multiplete refleja el desdoblamiento del campo cristalino y el semicírculo debajo de algunos estados indica aquellos desde los cuales se observa emisión para dicha red.

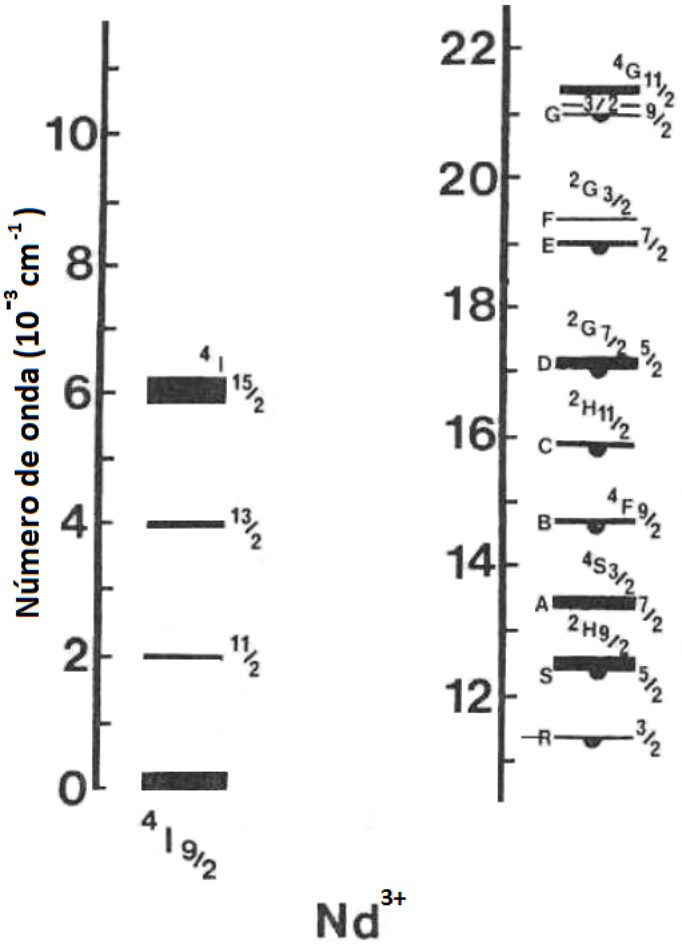

Figura 2.6. Diagrama de Dieke para el ion Neodimio (Nd^{3+})[5].

Ahora se va a considerar el efecto de la red cristalina en la que se encuentra el ion cuando este es introducido en un material, H_{CF}. Se parte de la base de que este efecto es mucho más pequeño que los tres anteriores (debido al apantallamiento de los electrones 4f por los 6s y 6p), esto es, $H_o \gg H_{ee}$, $H_{so} \gg H_{CF}$, también llamado régimen de campo débil.

El ion está rodeado por átomos situados en distintas posiciones, esto significa que ya no hay simetría esférica y por tanto los estados $^{2S+1}L_J$ ya no describen correctamente el sistema. Para determinar los nuevos estados electrónicos es necesario conocer el grupo de simetría del campo cristalino que siente el ion fluoróforo. La degeneración de cada nivel es $2J + 1$ y el efecto del campo consiste en levantar parte de esta degeneración, por tanto de cada nivel aparecerán nuevos niveles, con una separación del orden de 0.01 eV. Estos niveles se denominan estados Stark (por el efecto Stark) y se etiquetan como las representaciones irreducibles del grupo de simetría del campo cristalino, aunque con la nomenclatura de los llamados grupos dobles: $\Gamma^i, i = 1, 2, ...$[6].

Como muestra la figura 2.6, la estructura de nivel de energía de Neodimio muestra una multitud de niveles, muchos de los cuales son emisiva. Las propiedades espectroscópicas de Neodimio en muchos materiales de acogida han sido intensamente estudiado[4].

2.5 Transiciones entre estados electrónicos

Primero se va a considerar la estrutura electrónica de un ion libre (gas a baja presión) de una tierra rara, y a continuación cómo varía esta al introducir el ion en una red cristalina[2].

Para que se produzca emisión de luz debe producirse primero una absorción desde el estado fundamental a un estado excitado y a continuación, una emisión desde ese estado a otro estado excitado o al fundamental. No todas las transiciones entre estados están permitidas, sino que existen unas reglas de selección que limitan el número de transiciones. Hay varios mecanismos para que se produzcan una transición: dipolar eléctrico, dipolar magnético y cuadrupolar eléctrico, siendo la segunda y tercera del orden de 10^5 y 10^8 veces menos intensas que la primera.

Las reglas selección para una transición dipolar eléctrica son:

- $\triangle J = 0, \pm 1$.

- La paridad $\pi = (-1)^L$ debe ser de la misma.

- El spin no puede cambiar: $\triangle S = 0$.

Esto significa que en principio las transiciones en tierras raras, que son el tipo $f - f$, no pueden ser dipolares eléctricas, y por tanto su intensidad debería ser muy pequeña. Sin embargo, como se muestra en este trabajo, estas transiciones si tienen lugar. Además de violar la regla de la paridad, se incumplen también la regla de conservación de espín y del cambio en el momento angular total.

Para explicar estos fenómenos se usa la teoría de Judd y Ofelt [2], cuyo resultado principal es que el campo cristalino mezcla las funciones de onda $4f^n$ con paridad $\pi = -1$ con una pequeña parte de estados $4f^{n-1}5d^1$, que tiene la paridad inversa, $\pi = 1$. Para que esto ocurra el grupo de simetría del campo no debe tener centro de inversión, o en caso de que lo tenga, los fonones de la red con paridad impar(modos u) pueden mezclar también las funciones de onda de niveles $f - f$ con niveles $f - d$, aunque de forma menos intensa, ya que es un efecto de perturbación de segundo orden. De esta manera la paridad de los estados inicial y final de una transición $f - f$ es la opuesta y la transición se produce por el mecanismo dipolar eléctrico. La energía de los niveles no cambia apenas, ya que los estados $4f^{n-1}5d^1$ están situados a una energía del orden de $50.000cm^{-1}$.

La única regla de selección es:

- $\triangle J \leq 6$, pero $J = 0 \rightarrow J' = 0$ prohibida[2].

2.6 Estructura electrónica de las tierras raras

Los elementos de *tierras raras* son 15 elementos(con números atómicos del 57 al 71). Los lantánidos tiene como valencia habitual es 3+. La configuración electrónica de los lantánidos trivalentes es $[Xe]6s^24f^n$, con n=0 para el Lantano y 14 para el Lutecio. Todos estos elementos tienen en común el hecho de que sus electrones de valencia no son los más externos, sino que están apantallados por la capa $xs^2(x = 6$ para los lantánidos). A continuación veamos en la tabla 1 las configuraciones de los elementos de las tierras raras[5]:

Tabla 1. Estado base del átomo e ion de los elementos Lantánidos[5].

Z	**Símbolo**	**Nombre**	**Configuración electrónica**	**Estado base atómico** X	**Estado base del ion** X^{3+}
57	La	Lantano	$[Xe]6s^25d$	$^2D_{3/2}$	$^1S_0$
58	Ce	Cerio	$[Xe]6s^24f5d$	$^1G_4$	$^2F_{5/2}$
59	Pr	Praseodimio	$[Xe]6s^24f^3$	$^4I_{9/2}$	$^3H_4$
60	**Nd**	**Neodimio**	$[Xe]6s^24f^4$	$^5I_4$	$^4I_{9/2}$
61	Pm	Prometio	$[Xe]6s^24f^5$	$^6H_{5/2}$	$^5I_4$
62	Sm	Samario	$[Xe]6s^24f^6$	$^7F_0$	$^6H_{5/2}$
63	Eu	Europio	$[Xe]6s^24f^7$	$^8S_{7/2}$	$^7F_0$
64	Gd	Galodinio	$[Xe]6s^24f^75d$	$^9D_2$	$^8S_{7/2}$
65	Tb	Terbio	$[Xe]6s^24f^9$	$^6H_{15/2}$	$^7F_6$
66	Dy	Disprosio	$[Xe]6s^24f^{10}$	$^5I_8$	$^6H_{15/2}$
67	Ho	Holmio	$[Xe]6s^24f^{11}$	$^4I_{5/2}$	$^5I_8$
68	Er	Erbio	$[Xe]6s^24f^{12}$	$^3H_6$	$^4I_{15/2}$
69	Tm	Tulio	$[Xe]6s^24f^{13}$	$^2F_{7/2}$	$^3H_6$
70	Yb	Iterbio	$[Xe]6s^24f^{14}$	$^1S_0$	$^2F_{7/2}$
71	Lu	Lutecio	$[Xe]6s^24f^{14}5d$	$^2D_{3/2}$	$^1S_0$

Donde: $[Xe] : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$

En el Lantano($Z = 57$) las autofunciones $4f$ se encuentran energéticamente fuera de la estructura del Xenón. Sin embargo para los lantánidos, la energía y la extensión espacial de la autofunción $4f$ disminuye de tal manera que su máximo cae dentro de las capas cerraras $5s^2$ y $5p^6$ de la estructura del Xenón. A esto se le conoce como la " contracción lantánida". De aquí que para el ion Nd^{3+} se tiene una configuración $[Xe]4f^3$, la cual consta de 3 electrones en la capa $4f$ semillena. En la figura 2.7 se han representado las densidades de cargas radiales $\rho^2(r)$, donde $\rho(r) = r.R(r)$, en función de r para los orbitales $4f$, $5s$, $5p$ y $6s$ del Nd^{3+}. En la figura 2.7 se observa cómo las funciones de onda $4f$ son apantallados por las funciones de onda correspondientes a los niveles $5s$, $5p$ y $6s$.

Es importante mencionar que debido a este apatallamiento, el efecto de un campo externo(el campo cristalino) solamente perturbará ligeramente a las funciones de onda $4f$. Es decir que las transiciones dipolares eléctricas forzadas entre niveles $4f$.

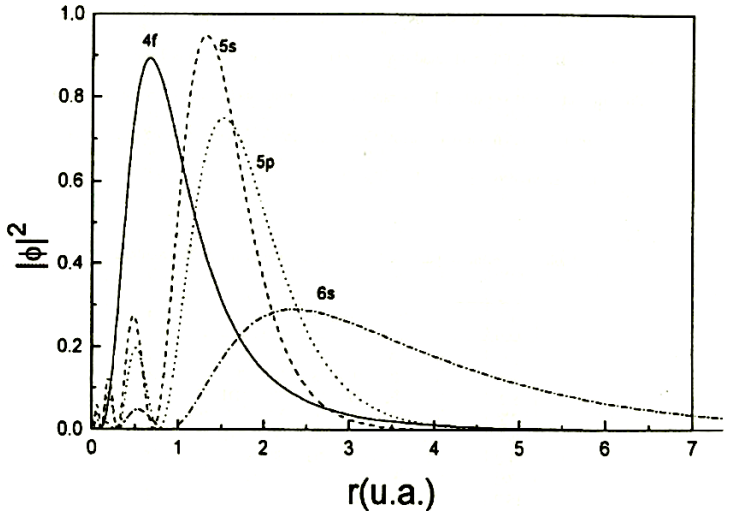

Figura 2.7. Funciones de onda radial $4f$, $5s$, $5p$ y $6s$ para el Nd^{3+}[7].

2.7 Estructura cristalina del $LaF_3 : Nd^{3+}$

La estructura $LaF_3 : Nd^{3+}$ se llama usualmente estructura de la tisonita, por el mineral que es un fluoruro mixto$(Ce, La, ...)F_3$.

LaF_3 se cristaliza en las fases tetragonal, ortorrómbica y cúbicas. Sin embargo, es en la fase trigonal en condiciones ambientales. El grupo espacial del compuesto en fase trigonal es $P\overline{3}c1$ y el número de sus simetrías son 12 y hay 4 átomos dentro celda unitaria. La figura 2.8 muestra la estructura cristalina de LaF_3[8].

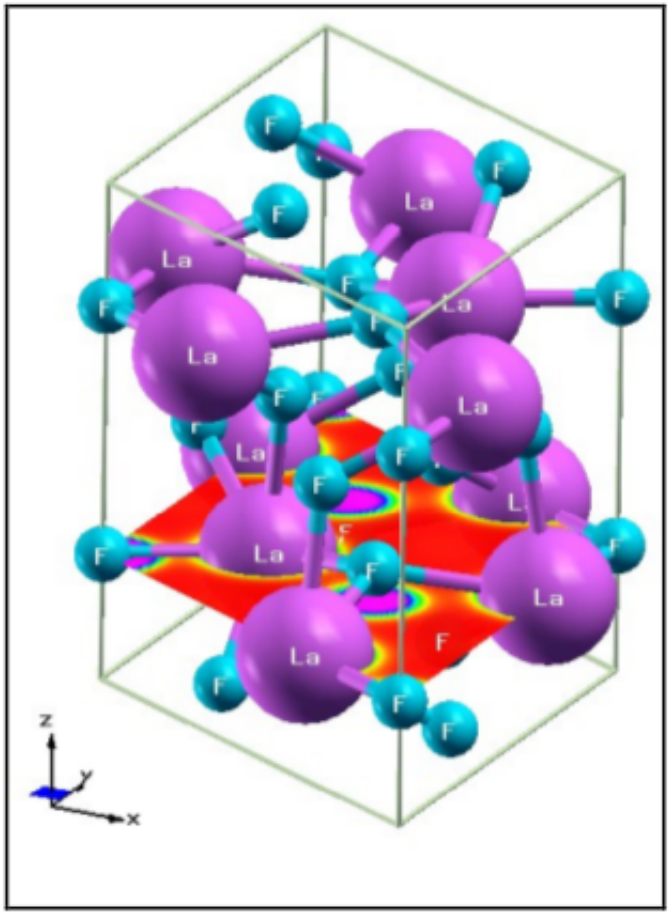

Figura 2.8. Funciones de onda radial $4f$, $5s$, $5p$ y $6s$ para el Nd^{3+}[7].

El LaF_3 cristaliza en simetría trigonal (grupo espacial $P\overline{3}c1$) con 6 átomos de La en la celda unitaria hexagonal. En $LaF_3 : Nd^{3+}$ uno de los seis átomos de La fue reemplazado por un átomo de tierras raras ($R \equiv Nd$) y la estructura interna fue optimizado minimizando las fuerzas atómicas. La estructura resultante tiene operaciones sólo de la identidad y de simetría C_2. La celda unitaria que contiene 24 átomos se muestra en la figura 2.9(La linea de color representa la celda unitaria de $Nd_{1/6}La_{5/6}F_3$ el eje de simetría C_2 a lo del eje a[9].

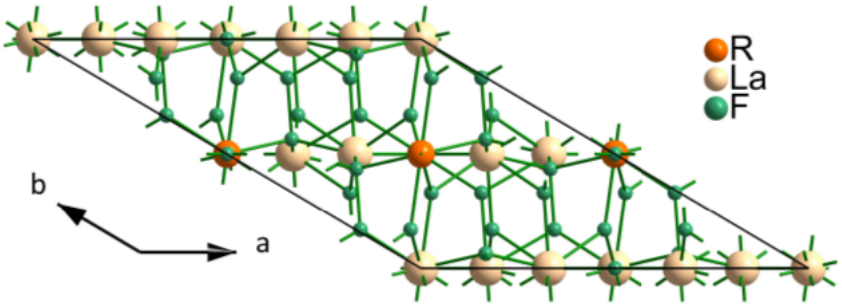

Figura 2.9. Estructura cristalina del $LaF_3 : Nd^{3+}$[9].

2.8 Métodos de síntesis

En la presente sección abordaremos distintos métodos de síntesis para la obtencion de nanopartículas. La elección de la síntesis permite el control del tamaño y la forma de las nanopartículas también da los medios para adaptar las propiedades de los materiales a una aplicación específica.

Para realizar la síntensis de nanopartículas exiten distintas técnicas tales como:

Wet Chemistry, hidrotermal, método de microondas, coloidal y solvo-termal.

Dependiendo de las propiedades físicas a analizar (luminicencia, fluorescencia, magnéticas y otros) se usará la técnica adecuada.

2.8.1 Método Wet Chemistry

Este método de síntesis consiste en la mezcla de soluciones en un matraz, dicha mezcla se agita utilizando un agitador magnético por medio de un imán para un determinado tiempo y temperatura en particular; en esta parte se activa el flujo de agua fría mediante un motor de pecera que traslada el agua fría por el tubo refrigerante. A continuación se agrega gota a gota la sustancia que contiene el Amonio en un tiempo y temperatura específica. Para este método siempre está en constante agitación luego se procede a lavar y centrifugar la mezcla, dicha mezcla se seca a una determinada temperatura(ver figura 2.10).

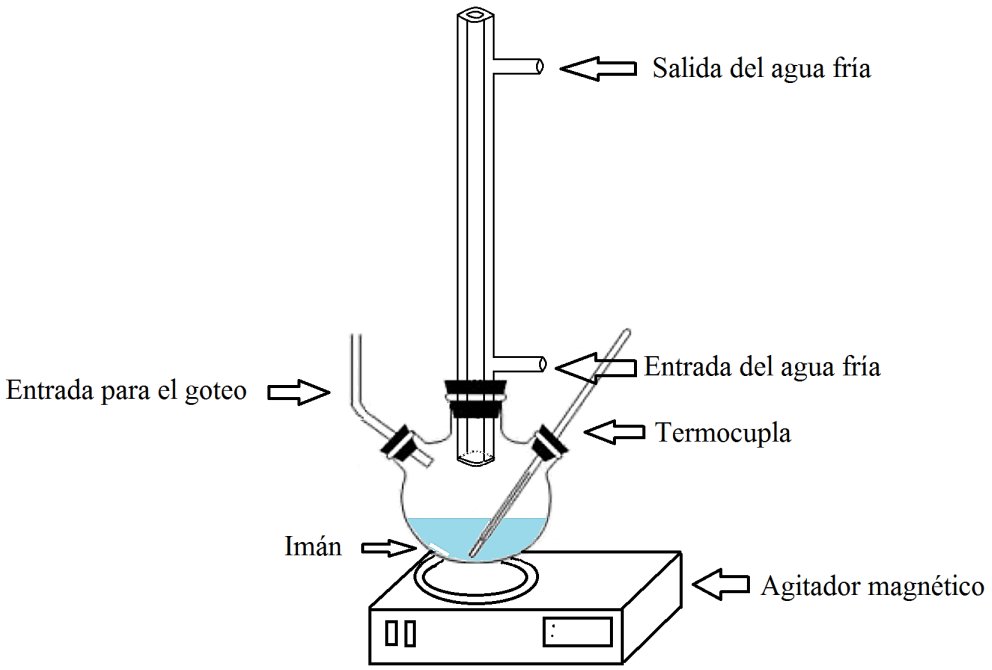

Figura 2.10. Montaje para el método Wet Chemistry.

2.8.2 Método Hidrotermal

La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100°C y 1 bar.

La síntesis por el método hidrotermal se basa en un líquido depositado en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de "síntesis hidrotermal"; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc,..., y tenemos entonces la síntesis solvotermal.

Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores.

2.8.3 Método Microondas

Son muchos los materiales con interesantes aplicaciones que se han sintetizado por microondas en estado sólido en los últimos años. El procedimiento sintético más frecuente consiste en mezclar los precursores, compactarlos en una pastilla que se deposita en un crisol de porcelana e introducirlos en un microondas (a veces doméstico) donde tiene lugar la reacción. En algunos casos, se necesita la presencia de un susceptor de la radiación, como se ha comentado en el apartado anterior, que se acopla con la radiación microondas generando un aumento de temperatura[10].

2.8.4 Método Coloidal

Los coloides son partículas individuales, que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeño como para exhibir movimiento browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación, si son lo suficientemente pequeños para ser coloides, entonces su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a bombardeos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida. Este rango de tamaño de partículas en una solución coloidal suele oscilar en el rango de nanómetros, por ello el método coloidal es un método eficiente de producción de nanopartículas.

Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). Este último puede jugar el papel de reductor, de estabi-

lizante o ambos. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante. Por este método se pueden formar dispersiones estables por periodos de tiempo muy largos.[11]

2.8.5 Método Solvotermal

Con el nombre de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual son disolventes orgánicos, amoniaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotermal. En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos).

El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (la sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros). En este sentido cabe señalar que el agua, calentada a 600°C experimenta una disociación mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria. Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como “mineralizadores”, tanto básicos (carbonatos, hidróxidos) como ácidos (nítrico, clorhídrico, sales amónicas) oxidantes o reductores, complejantes, etc., que potenciarán la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección. Además, el agua en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que cabe esperar también variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis.[11]

2.9 Espectroscopia Óptica de Absorción

El espectro de absorción de una muestra es una representación que indica la cantidad de radiación que absorbe una muestra a diferentes longitudes de onda. Los espectros de absorción son únicos para cada elemento y cada compuesto.

Para la obtención del espectro de absorción se requiere de un montaje de equipos y materiales como se observa en la figura 2.11[7].

La absorbancia se determina como el logaritmo del cociente entre la luz incidente I_0 y la transmitida I_f :

$$A = log\frac{I_0}{I_f} \tag{7}$$

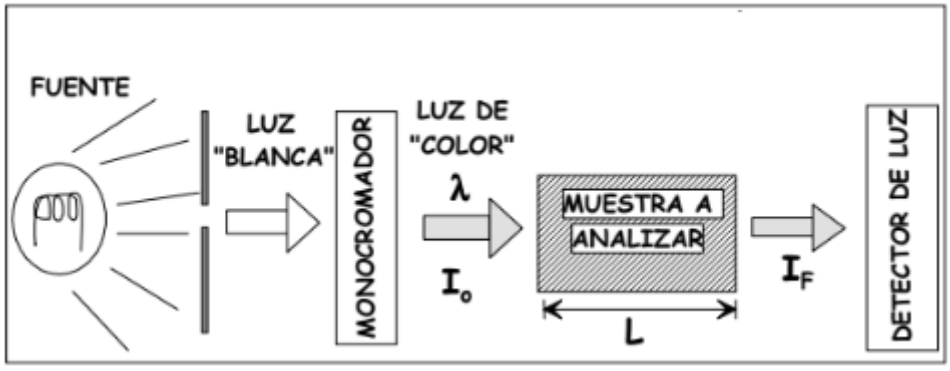

Figura 2.11. Diagrama para la obtención del espectro de absorción[12].

La espectroscopía de absorción es la técnica básica para la caracterización óptica de un material. El cual consiste en la medida de la atenuación de luz al pasar a través del material en función de la longitud de onda de la luz incidente. Esta atenuación es debida a transiciones desde el estado fundamental a estados excitados del material(figura 2.12).

Por medio de esta técnica de absorción óptica se pueden identificar los niveles de energía de un ión en un material cristalino huésped, así como el tipo de transición radiativa o no radiativa[7].

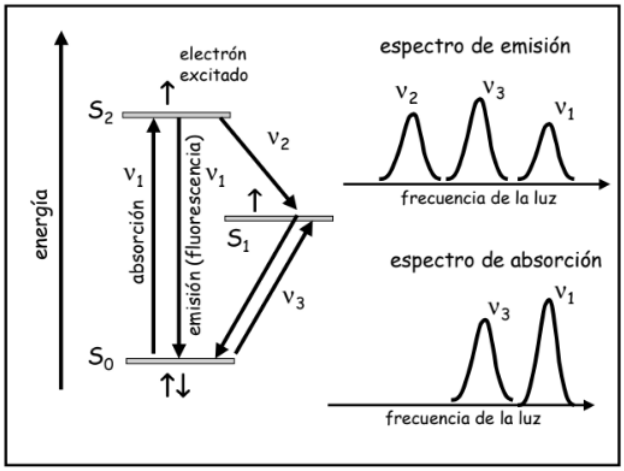

Figura 2.12. Niveles de estados involucrados en el espectro de Absorción y Emisión.[12]

En la figura 2.13 se aprecia el espectro de absorción para el ión Neodimio, Nd^{3+}, en el cual se aprecia los niveles de transición.

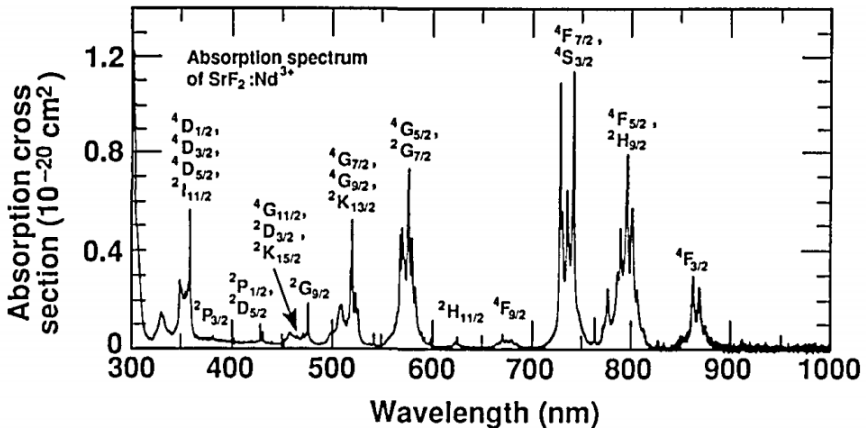

Figura 2.13. Espectro de Absorción del ión Neodimio, Nd^{3+}[13].

2.10 Espectroscopia Óptica de Emisión

La espectrometria de emisión es una técnica espectroscópica que analiza las longitudes de onda de los fotones emitidos por los átomos o moléculas durante su transicion desde un estado excitado a un estado de menor energía. Cada elemento emite un conjunto característico de longitudes de onda discretas en función de su estrucutra electrónica.

En la figura 2.14 observamos el espectro emisión para el ion Neodimio. El espectro muestra los picos de emisión cuyas principales transiciones va desde el nivel ${}^4F_{3/2}$ hasta ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ y ${}^4I_{13/2}$ además para la transición de ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4 I_{11/2}$ se da una longitud de onda de 1057nm.

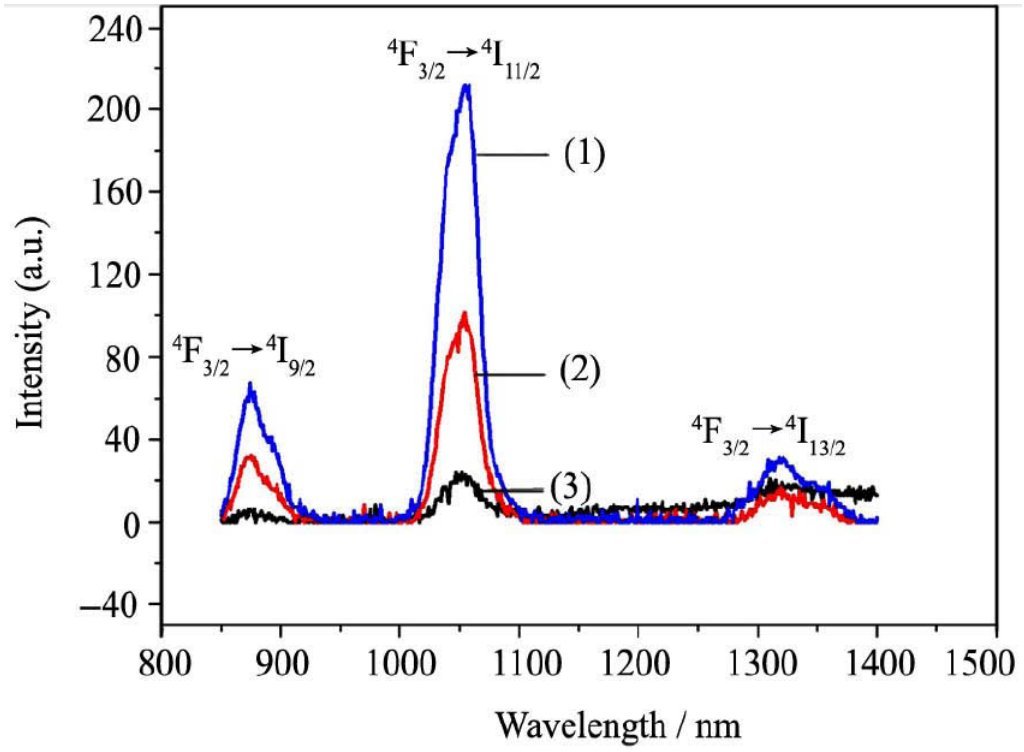

Figura 2.14. Espectro de Emisión del ión Neodimio, Nd^{3+}[14].

2.11 Método de difracción de Rayos X

La difracción de rayos X(XRD) es una técnica experimental muy importante que aborda los problemas relacionados con la estructura cristalina de los sólidos, incluyendo constantes de red y geometría, identificación de materiales desconocidos, orientación de monocristales, orientaciones preferentes de policristales, defectos, etc. En este método, un haz colimado de rayos X, con una longitud de onda en el rango de 0,7$\mathring{A}$ a 2$\mathring{A}$, se hace incidir sobre una muestra, siendo difractada por las fases cristalinas de acuerdo con la ley de Bragg:

$$\lambda = 2.d.\sin\theta \tag{8}$$

Donde d es la distancia entre los planos atómicos en la fase cristalina y λ es la longitud de onda de los rayos X.

Para los experimentos de difracción cristalina se suelen usar rayos X de energía relativamente alta, del orden de 10 keV, correspondiente a longitudes de onda del orden de 0,1 nm. Existen tres métodos para medir la difracción de rayos X:

Método de Lue
Método de rotación de cristal
Método de polvo cristalino

2.11.1 Método de polvo cristalino

En en método de difracción de polvo, se hace uso de una longitud de onda monocromática que se dirige hacia una muestra pulverizada dispersa en un soporte, y la intensidad de la difracción se mide a medida que el detector se mueve a diferentes ángulos(ver figura 2.15). Puesto que el polvo está formado por una gran cantidad de monocristales dispuestos al azar, una porción satisfacerá la condición de Bragg, incluso para una radiación monocromática. El ángulo θ se puede medir a paritr de la posición de la intensidad de la difracción y, si se conoce el valor de los índices de Miller(h,k,l) lo que se llama indexación de la reflexión, a partir de la ecuación de Bragg se puede deducir el valor de d_{hkl}. El problema de esta tecnica es su indexación. Afortunadamente, algunos tipos de celdas unidad dan diagramas de líneas característicos y fácilmente reconocibles. La técnica de polvo es útil para un análisis cualitativo de la muestra y para una determinación inicial de las dimensiones y la simetría de la celda unidad.

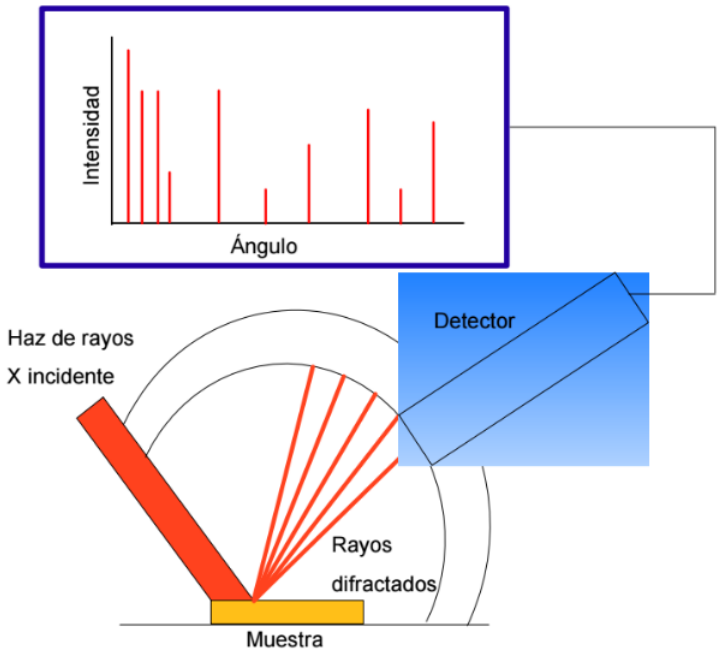

Figura 2.15. Sistema de XRD para muestras en polvos[15].

Las posiciones de los picos de difracción son medidos con precisión en XRD, lo cual lo convierte en el mejor método para caracterizar tensiones homogéneas y no homogéneas. Tensiones elásticas homogéneas o uniformes desplazan la posición de los picos de difracción. Para el desplazamiento en la posición de los picos se puede calcular el cambio en el espaciado interlaminar d, el cual es el resultado del cambio de la constante de red bajo una tensión. Las tensiones no homogéneas varían de cristal a cristal(en una muestra de polvo) o dentro de un monocristal, lo que origina un ensanchamiento en los picos de difracción que se incrementa con el $sen\theta$. El ensanchamiento de los picos puede ser causado también debido al tamaño finito de los cristales pero, en este caso, el ensanchamiento es independiente del $sen\theta$. Cuando tanto el tamaño cristalino como las tensiones no homogéneas contribuyen a ensanchar los picos, éstos pueden ser separados determinando la forma de los picos a través de un minucioso análisis. Si no hay tensiones no homogéneas, el tamaño cirstalino, D, puede ser estimado a partir de la anchura de pico con la fórmula de Scherrer[15].

En la figura 2.16 presentamos el espectro de difracción de rayos X para el ión Neodimo, Nd^{3+}.

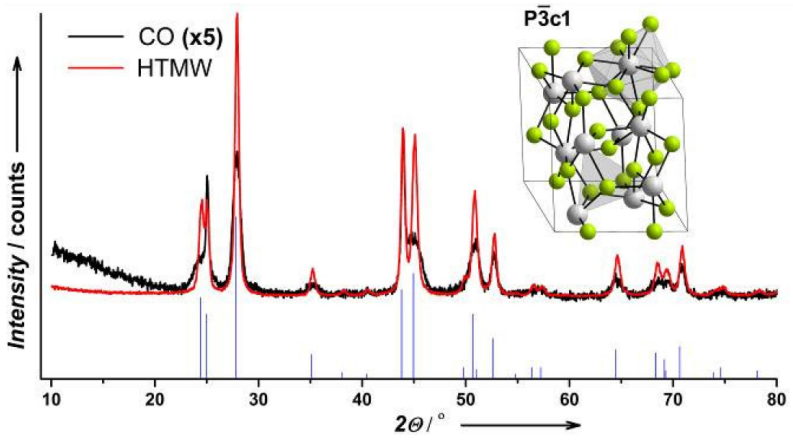

Figura 2.16. Espectro de DRX para el ión Neodimio,Nd^{3+}[16].

2.12 Ecuación Deybe-Scherrer

Para la determinación del tamaño de las nanopartículas en primera aproximación, se emplea la ecuación **Debye − Scherrer**.

$$D = \frac{0,89.\lambda}{B.\cos\theta} \tag{9}$$

Donde:

0,89: Es la constante de Scherrer para un cristal usual. D: Es el diámetro de las nanopartículas(tamaño del cristal).
B: Es la anchura de la máxima altura (FWHM) de un pico de difracción.
λ: Es la longitud de onda de $CuK\alpha$(longitud de onda de rayos-X).
θ: Es el ángulo correspondiente al pico más alto (ángulo de difracción).

Sin embargo, hay que tener en cuenta que las nanopartículas frecuentemente forman estrucutras unidas; por consiguiente, la fórmula de Scherrer podría producir resultados diferentes del tamaño verdadero de las partículas.

Adicionalmente, la difracción de rayos X sólo proporciona información colectiva de los tamaños de partícula y usualmente requiere una cantidad determinada de polvo[15].

3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 Síntesis de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$

Para la síntesis de nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$ es necesario el uso de equipos y procedimientos que dan como resultados materiales con propiedades físicas multifuncionales, es por ello que en esta sección se abordará a detalle la síntesis.

3.1.1 Equipos para la síntesis de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$

A continuación se mencionará y se dará una descripción de los equipos utilizados en la síntesis de las nanopartículas LaF_3 dopado con Nd^{+3}.

Horno: Manta calefactora

Las mantas calefactores con regulación electrónica de temperatura son instrumentos básicos que se usan en procesos de destilación, digestión, evaporación, extracción y ebullición. Con mueble exterior de acero pintado y aislamiento térmico en la parte interior esta compuesto por lana de fibra mineral también dispone de elementos calefactores de cromo-nıquel. El horno de este tipo alcanza una temperatura de 399°C(figura 3.1).

Figura 3.1. Horno de tipo manta.

Agitador Magnético

De Marca KYTEL modelo 88-1 display digital con control de velocidad de agitado y función de agitado con calentamiento de muestra regulable en temperatura, sensor tipo termocupla. El elemento agitador es un imán en forma de capsula de 2 cm de longitud recubierta con plástico antiadherente, como se muestra en la figura 3.2.

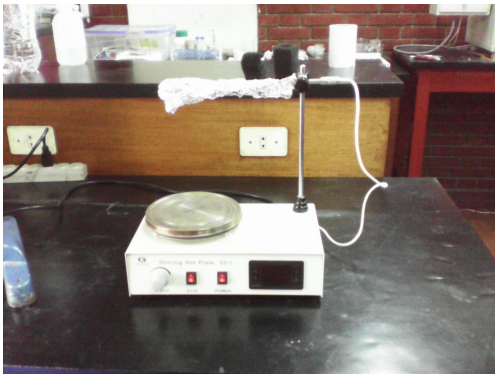

Figura 3.2. Agitador magnético con termocupla.

Balanza Electrónica

Marca Henkel, display digital con rango de 300 - 0,001 gr con caja aisladora de plástico transparente que protege la muestra también cuenta con un botón de tarado para poner en cero la balanza, como se puede ver en la figura 3.3.

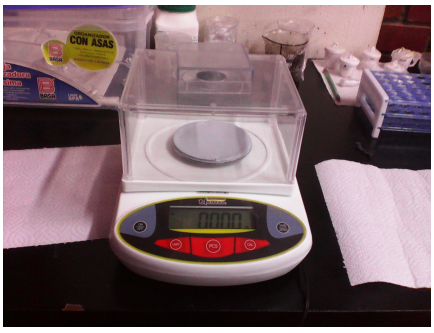

Figura 3.3. Balanza electrónica de marca Henkel.

Centrifugadora

Centrifugadora de Marca KK modelo PLC-012E tipo universal con capacidad para 12 tubos de ensayo, display digital, velocidad máxima 6000 RPM. Para centrifugar una muestra es necesario siempre poner un tubo de ensayo en la posición opuesta al que contiene la muestra y con un peso similar, esto para balancear el cabezal y no descentrar el eje de giro y dañar el equipo, como se ve en la figura 3.4[32].

Figura 3.4. Centrifugadora modelo PLC-012E.

Utensilios

Encontramos los siguientes utensilios: Espatulas, eppendorf, crisolitos, vasos precipitados, gotero, matraz, “motor de pecera”, imán cilindrico, cubeta de cuarzo y un tubo refrigerante. como se observa en la figura 3.5.

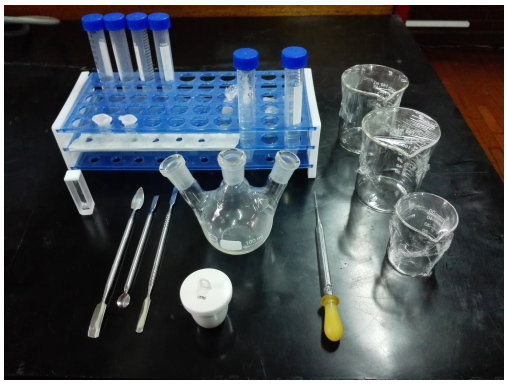

Figura 3.5. Utensilios usados en la síntesis.

3.1.2 Proceso de síntesis de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$.

Se realiza un esquema en el cual vemos el procedimiento a seguir para la obtención de las nanopartículas(fig. 3.6).

Figura 3.6. Esquema de sintesís de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$.

En la sístensis se trabajó con una concentración del 25%. Las sustancias químicas $LaCl_3$, $NdCl_3$ y NH_4F que se usarón son de la marca Sigma-Aldrich. Para la síntesis del LaF_3 dopado con Nd^{3+} se utilizó el método $Wet\ Chemistry$.

A continuacion se decribe la síntesis.

1.- Usando un vaso precipitado se peso 0,191g(0.75mmoles) de $LaCl_3$, la cual se le virtió 40ml de agua destilada. En otro vaso precipitado se peso 0,063g(0.25mmoles) de $NdCl_3$ al cual se virtió 40ml de agua destilada y por último en otro vaso precipitado se peso 0,120g (3mmoles) de NH_4F al cual de virtió 20ml de agua destilada, como se observa en la figura 3.7.

Figura 3.7. Pesado de las sustancias.

2.- Sobre un matraz se virtió las soluciones $LaCl_3$ y $NdCl_3$.

3.- Se activó el sistema de refrigeración para luego colocar el matraz sobre el agitador magnético, la mezcla fue agitada por 15 minutos y a una temperatura de 75°C. Inmediatamente se añadio gota a gota la solución NH_4F en el matraz durante 3 horas a una temepratura de 75°C, como se ve en la figura 3.8.

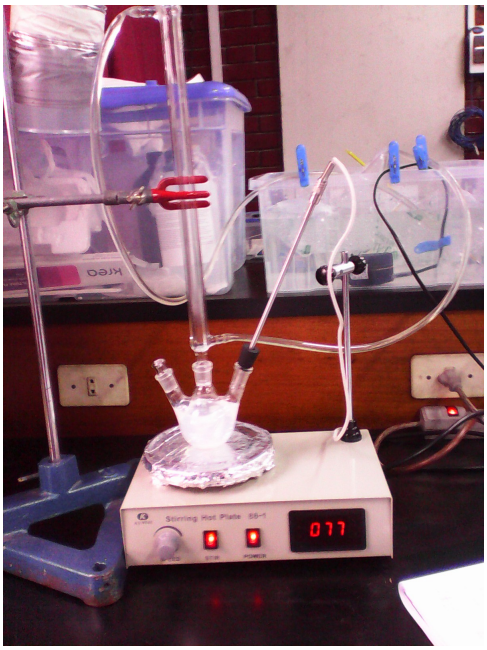

Figura 3.8. Montaje del experimento para la síntesis.

4.- Luego de la agitación continua se observó una suspensión de color blanco, como en la figura 3.9.

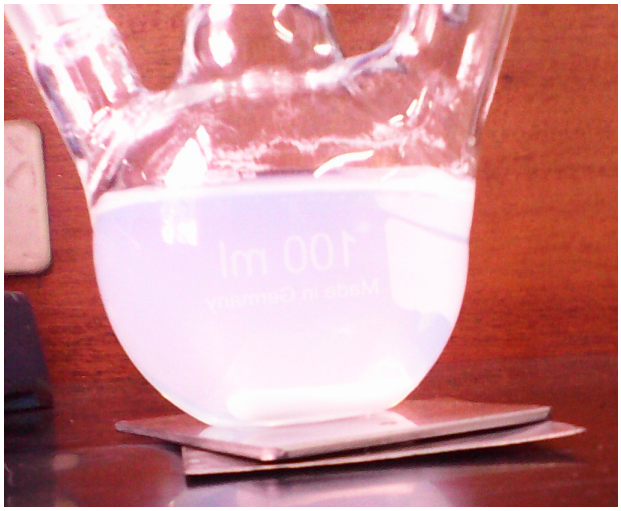

Figura 3.9. Napotarticulas $LaF_3 : Nd^{3+}$ suspendidas.

5.- Para la obtención de las nanopartículas se tuvo que centrifugar a 6000RPM (véase la figura 3.10) por 30 minutos para luego ser lavadas con agua destilada.

Figura 3.10. Los eppendorf que contienen las nanopartículas en la centrifugadora.

6.- El procedimiento (5) se repitio 4 veces. Luego del centrifugado, vemos en la figura 3.11 las nanopartículas.

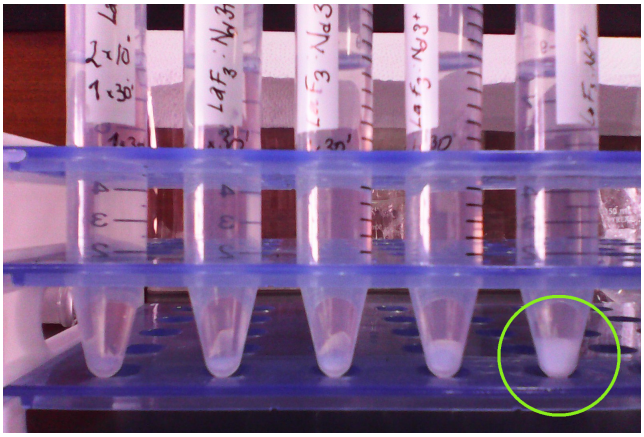

Figura 3.11. Nanopartículas en la parte inferior de los eppendorf.

7.- Con una espatula se procedio a sacar las nanopartículas del eppendorf, colocandolas en un crisol. Posteriormente se hizó el secado mediante la manta calefactora, obtuviendosé las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$ como se ve en la figura 3.12.

Figura 3.12. Nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$.

3.2 Caracterización Óptica

En esta sección se hace referencia a la obtención de los espectros ópticos de absorción y de emisión de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$. Los espectros absorción y emisión se obtuvierón en el laboratorio de Óptica Fótonica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

3.2.1 Equipos

Espectrofotómetro CCD lineal

Es un instrumento de medición para caracterizar la absorción, emisión y la reflexión de radiación en los sólidos. El espectrofotómetro CCD lineal es de marca Science Surplus(figura 3.13).

El espectrómetro se pueden configurar para diferentes rangos de longitud de onda y diferentes resoluciones espectrales, esto se consigue al colocar una rejilla con una determinada característica. Los espectrómetros vienen completos con Spectrum Studio, un paquete de software. Funciona con todas las versiones modernas de Windows (XP o posterior). Utiliza Windows .NET framework 3.5, que es estándar en todas las máquinas Windows actuales.

Figura 3.13. Espectrofotómetro CCDL.

Módulo de láser IR de 808nm

El Láser emite radición infrarroja(IR) de 808nm , modelo DPSSL DRIVER II. El láser tiene una longuitud de onda de 808nm con una potencia que puede ser graduada hasta 2,4 W, cuenta con una lleve de prendido y apagado como se ve en la figura 3.14.

Figura 3.14. Módulo de Láser IR de 808nm

Cubeta de cuarzo para UV-VIS

La cubeta de cuarzo para espectrofotómetros UV-VIS tiene un rango de longitud de onda: 190-1100nm, además incluye una tapa de color blanco de PTFE(figura 3.15). La cubeta de cuarzo tiene las siguientes dimensiones, 1cm×1cm×4,5cm y tiene la particularidad que las dos paredes opuestas son pulidas, por la cual incide el haz de luz proveniente del láser. El rago de longitud de onda que presenta la cubeta de cuarzo es: 340 nm - 2500nm.

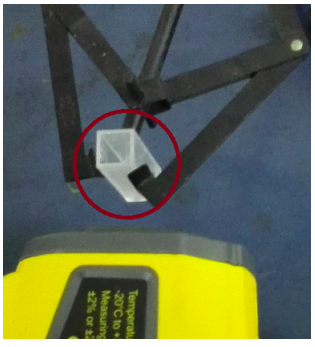

Figura 3.15. Cubeta de cuarzo UV-VIS.

3.2.2 Espectroscopía de Absorción

Para poder identificar los niveles de energía del Nd^{3+} correspodientes a transiciones ópticas y en el IR cercano, se tomaron espectros de absorción entre 480 y 920 nm usando un espectrómetro Science-Surplus, construido por BW Tek (Modelo BTC-110S) el cual tiene una arreglo Czerny-Turner cruzado con un detector CCD lineal Sony modelo ILX511. Como fuente de luz se usó una lampara con filamento de tungsteno de 100W de potencia. Los espectros fueron tomados a temperatura ambiente.

En la figura 3.16 se muestra un esquema para realizar la toma del espectro de absorción .

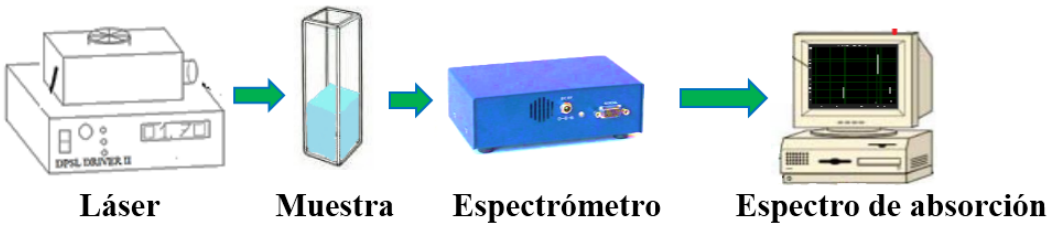

Figura 3.16. Esquema para la obtención del espectro de absorción.

Del esquema anterior se procede a realizar el montaje de los equipos como se ve en la figura 3.17.

Con la muestra de $LaF_3 : Nd^{3+}$ sumergida en agua destilada, se agitó con una cucharilla. Inmediatamente se hizó incidir el láser 808nm sobre la muestra, la fibra óptica recepciona la *luz* para ser procesada por el espectrómetro CCD lineal usando el programa Spectrum Studio.

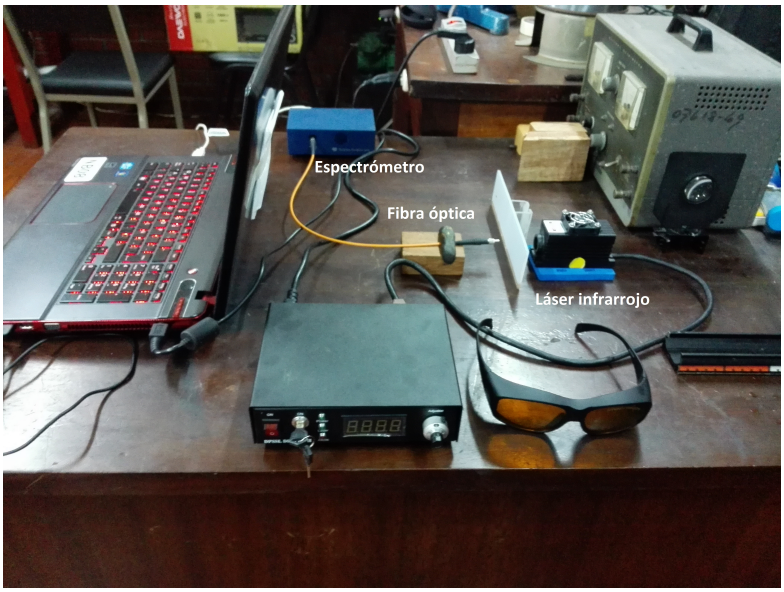

Figura 3.17. Montaje para tomar el espectro de absorción.

Mediante el espectro CCD lineal se obtuvó el espectro de absorción para las nanopartıculas $LaF_3 : Nd^{3+}$ (figura 3.18).

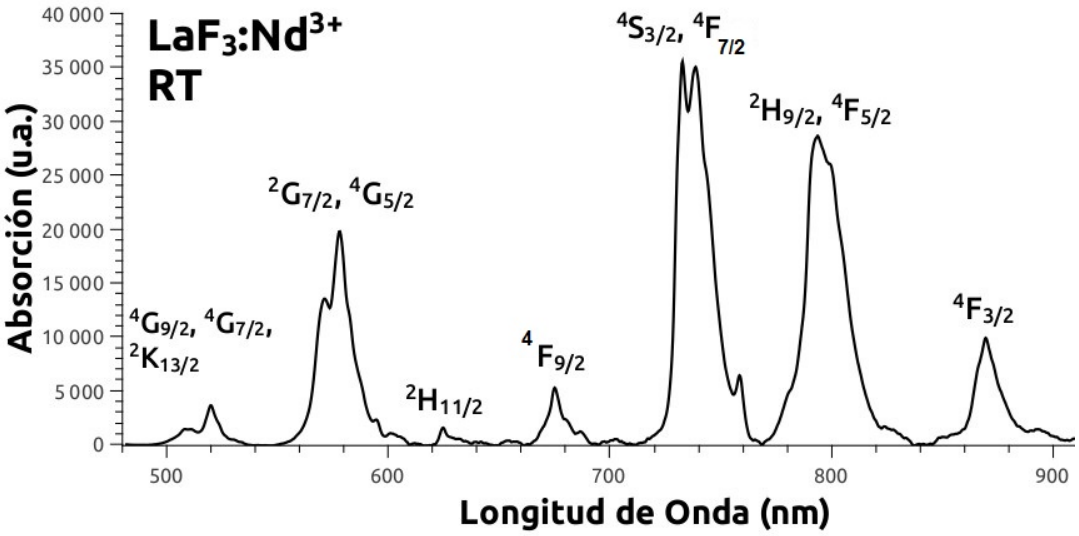

Figura 3.18. Espectro de Absorción de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$.

A continuación veremos las transiciones desde el estado fundamental del ión $^4I_{9/2}$ a estados excitados. En la figura 3.19 identificamos las siguientes transiciones:

$$^4I_{9/2} \rightarrow^2 K_{13/2},\ ^4I_{9/2} \rightarrow^4 G_{7/2},\ ^4I_{9/2} \rightarrow^4 K_{9/2}$$

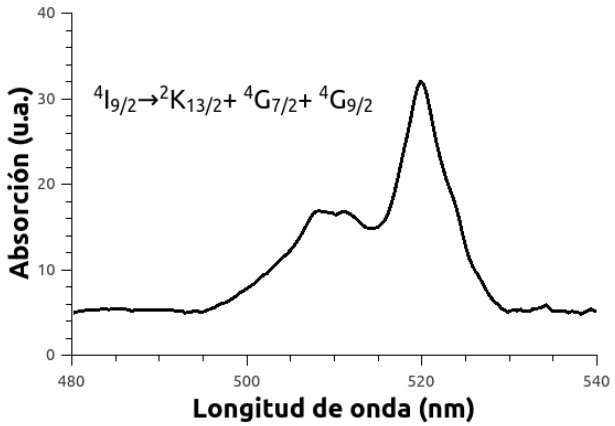

Figura 3.19. Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow^2 K_{13/2},\ ^4I_{9/2} \rightarrow^4 G_{7/2},\ ^4I_{9/2} \rightarrow^4 K_{9/2}$.

Desde 560nm - 600nm(figura 3.20) encontramos las siguientes transiciones :

$$^4I_{9/2} \rightarrow^4 G_{5/2},\ ^4I_{9/2} \rightarrow^2 G_{7/2}$$

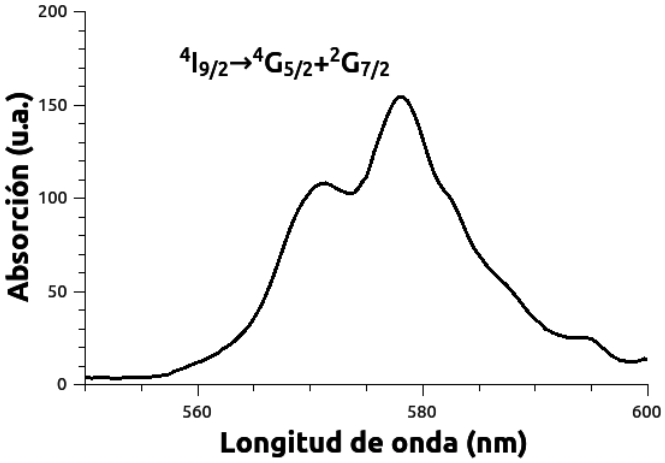

Figura 3.20. Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow^4 G_{5/2},\ ^4I_{9/2} \rightarrow^2 G_{7/2}$.

En la figura 3.21 se considera 2 transiciones, tales como:

$$^4I_{9/2} \rightarrow^2 H_{11/2},\ ^4I_{9/2} \rightarrow^4 F_{9/2}$$

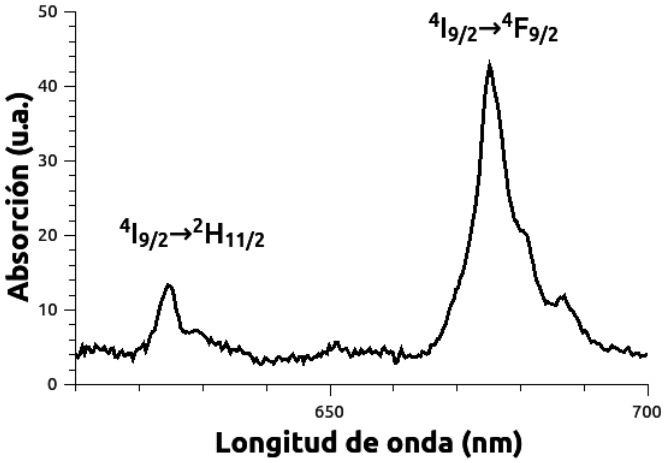

Figura 3.21. Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow^2 H_{11/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow^4 F_{9/2}$.

En el intervalo de 710nm a 770nm encontramos un pico predominante sobre todo el espectro de absorción(figura 3.23), para este intervalo se encontró dos transiciones:

$$^4I_{9/2} \rightarrow^4 S_{3/2},\ ^4I_{9/2} \rightarrow^4 F_{7/2}.$$

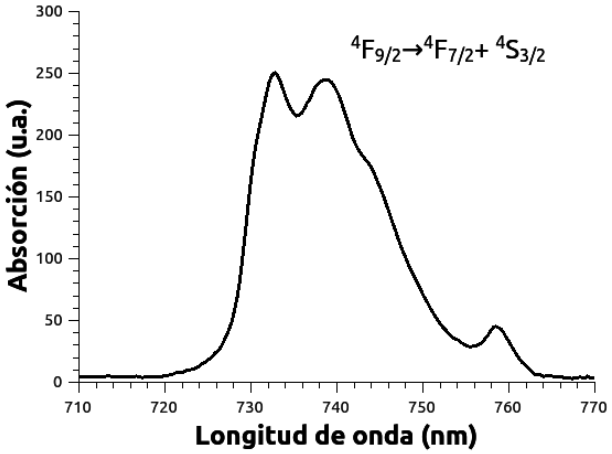

Figura 3.23. Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow^4 S_{3/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow^4 F_{7/2}$.

Para el intervalo de 770nm a 830nm se encontró dos transiciones, siendo estas:

$$^4I_{9/2} \rightarrow^2 H_{9/2},\ ^4I_{9/2} \rightarrow^4 F_{5/2}.$$

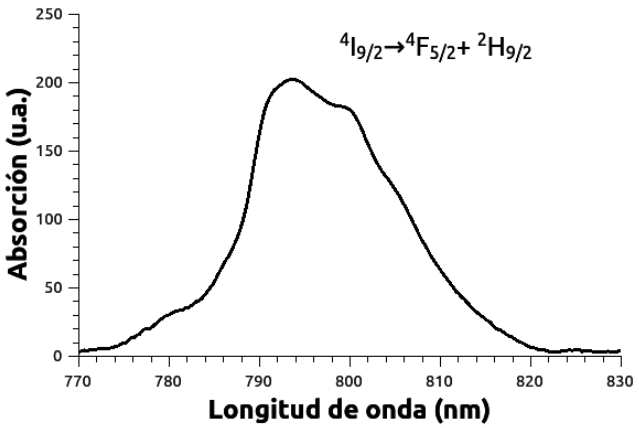

Figura 3.24. Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow^2 H_{9/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow^4 F_{5/2}$.

Para el intervalo de 840nm a 920nm se encontró la siguiente transición:

$$^4I_{9/2} \rightarrow^4 F_{3/2}.$$

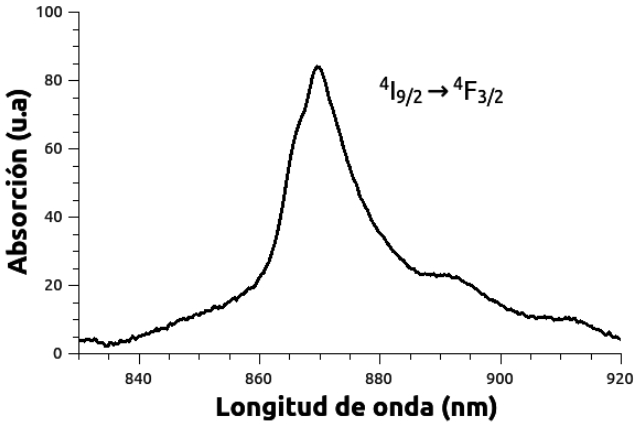

Figura 3.25. Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow^4 F_{3/2}$.

Para identificar los niveles de energía del Nd^{3+} correspondientes a las transiciones ópticas se analizará el espectro de absorción.

Para cada pico del espectro de absorción de la figura 3.18 se halló su energía usando la siguiente expresión:

$$E = \frac{10^7}{\lambda}(cm^{-1}) \tag{10}$$

Para el estado $^2K_{13/2}$, le corresponde $\lambda = 508.286nm$

$$E(^2K_{13/2}) = 19,673x10^3cm^{-1}$$

Para el estado $^4G_{9/2}$, le corresponde $\lambda = 510.899nm$

$$E(^4G_{9/2}) = 19,573x10^3cm^{-1}$$

Para el estado $^4G_{7/2}$, le corresponde $\lambda = 519.819nm$

$$E(^4G_{7/2}) = 19,237x10^3cm^{-1}$$

Para el estado $^2G_{7/2}$, le corresponde $\lambda = 571.417nm$

$$E(^2G_{7/2}) = 17,500x10^3cm^{-1}$$

Para el estado $^4G_{5/2}$, le corresponde $\lambda = 578.171nm$

$$E(^4G_{5/2}) = 17,295x10^3cm^{-1}$$

Para el estado $^2H_{11/2}$, le corresponde $\lambda = 624.823nm$

$$E(^2H_{11/2}) = 16,004x10^3cm^{-1}$$

Para el estado $^4F_{9/2}$, le corresponde $\lambda = 675.077nm$

$$E(^4F_{9/2}) = 14,813x10^3cm^{-1}$$

Para el estado $^4S_{3/2}$, le corresponde $\lambda = 732.776nm$

$$E(^4S_{3/2}) = 13,646x10^3cm^{-1}$$

Para el estado $^4F_{7/2}$, le corresponde $\lambda = 738.708nm$

$$E(^4F_{7/2}) = 13,537x10^3cm^{-1}$$

Para el estado $^2H_{9/2}$, le corresponde $\lambda = 793.753nm$

$$E(^2H_{9/2}) = 12,598x10^3cm^{-1}$$

Para el estado $^4F_{5/2}$, le corresponde $\lambda = 799.383nm$

$$E(^4F_{5/2}) = 12,509x10^3cm^{-1}$$

Para el estado $^4F_{3/2}$, le corresponde $\lambda = 869.588nm$

$$E(^4F_{3/2}) = 11,499x10^3cm^{-1}$$

Tabla 2. Longitud de onda y energía para distintos estados del ión Nd^{3+} .

Estado $^{2S+1}L_J$	**Longitud de onda** λ**(nm)**	**Energía** $(10^3 cm^{-1}$ **)**
$^2K_{13/2}$	508,286	19,673
$^4G_{9/2}$	510,899	19,573
$^4G_{7/2}$	519,819	19,237
$^2G_{7/2}$	571,417	17,500
$^4G_{5/2}$	578,171	17,295
$^2H_{11/2}$	624,823	16,004
$^4F_{9/2}$	675,077	14,813
$^4S_{3/2}$	732,776	13,646
$^4F_{7/2}$	738,708	13,537
$^2H_{9/2}$	793,753	12,598
$^4F_{5/2}$	799,383	12,509
$^2F_{3/2}$	869,588	11,499

Los valores numéricos de los estados de la tabla 2, se aproximan a los valores de los niveles de energía dados en el diagrama de Dieke. Lo que significa que el espectro de absorción hallado le corresponde al ión Neodimio.

3.2.3 Espectroscopía de Emisión

Mediante el siguiente esquema de la figura 3.26 se realizó la toma de datos por el espectrofotómetro, para luego determinar el espectro de emisión en el rango de 875nm a 890nm.

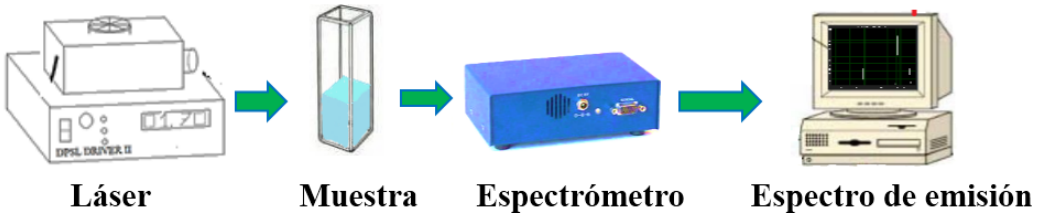

Figura 3.26. Esquema para la determinación del espectro de Emisión de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$.

Para un láser de 808nm incidiendo sobre las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$, se halló el espectro de emisión en el rango de 875nm hasta 890nm. Con la figura 3.27 se determinó que para una longitud de onda de 884,5nm ocurre emisiones correspondiente a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4 I_{9/2}$. Se observó además que la forma de está emisión no cambió al variar la potencia del láser, 1,7W hasta 2W.

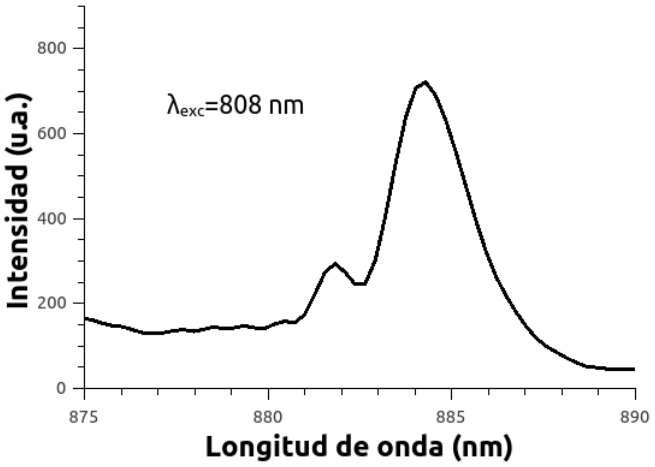

Figura 3.27. Espectro de Emisión de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$.

3.3 Caracterización por DRX

Para la caracterización por DRX se enviarón las muestras a México, al Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México (IFUNAM). Con los patrones de DRX obtenidos se calculó el tamaño promedio de las nanopartículas.

3.3.1 Equipo

Difractómetro de Rayos X

El difractómetro de marca Bruker cuyo como modelo es D-8 Advanced, tiene un anodo de cobre de longitud de onda $\lambda_{CuK_\alpha} \simeq 0,15408nm$.

Figura 3.28. Difractómetro de marca Bucker.

3.3.2 Espectro de DRX

La difracción de rayos X para la muestra $LaF_3 : Nd^{3+}$, fue hecho por el método de polvo cristalino, como se observa en la figura 3.29. Los picos muestran una buena correspondencia con la estructura cristalina del LaF_3, esta estrucutra cristalina consiste en una fase hexagonal con un grupo espacial P63/mmc.

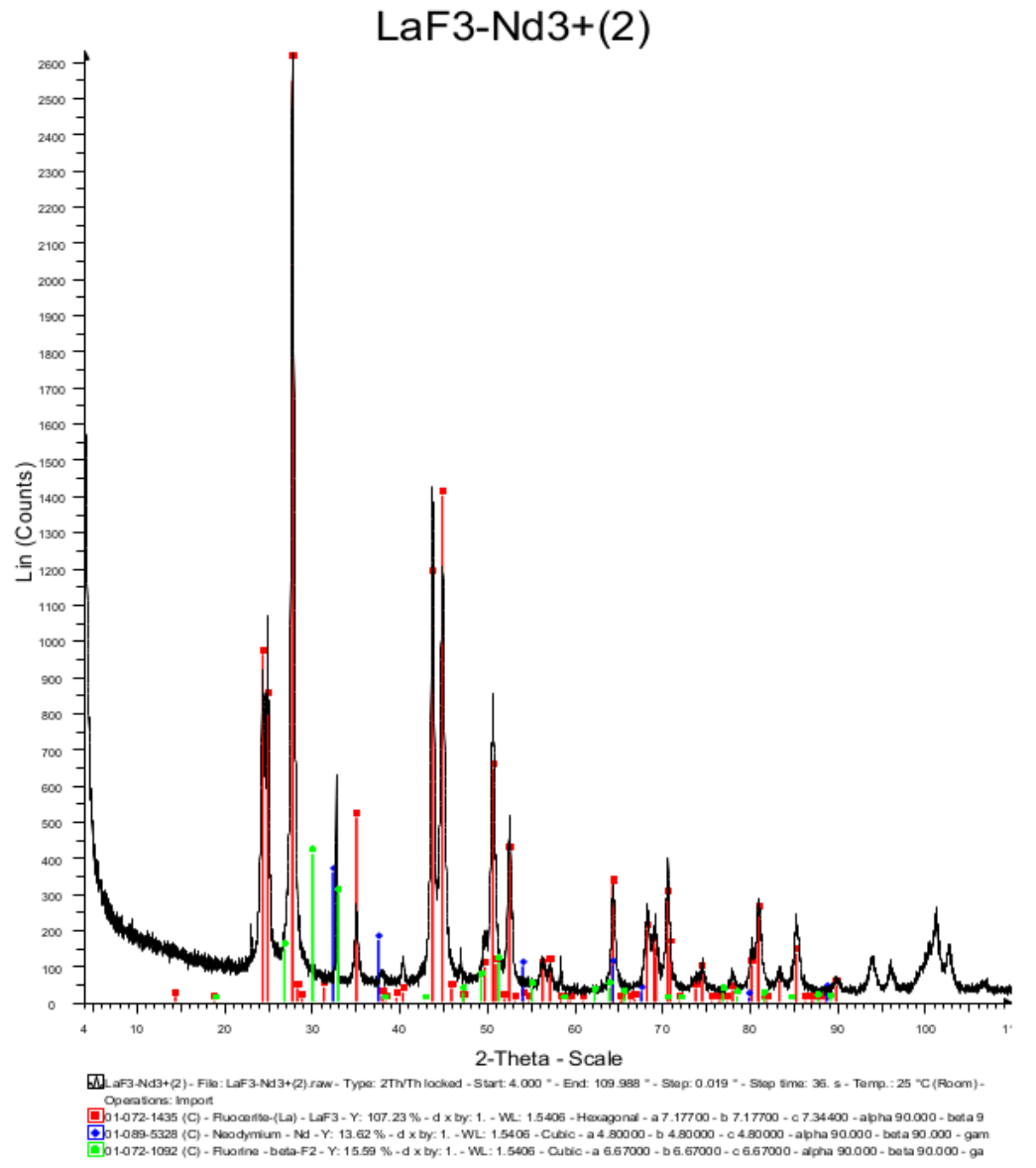

Figura 3.29. Difraccion de Rayos X de la muestra $LaF_3 : Nd^{3+}$

.

3.4 Determinación del tamaño de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$

Para hallar el tamaño de las nanopartículas se analiza el pico de máxima altura del espectro de DRX, como se ve en la figura 3.30. Donde obtenemos los parámetros θ= 27,7° y B=733x10^{-5}rad.

El valor de $\lambda_{K\alpha}$, es proporcionado por el El difractómetro.

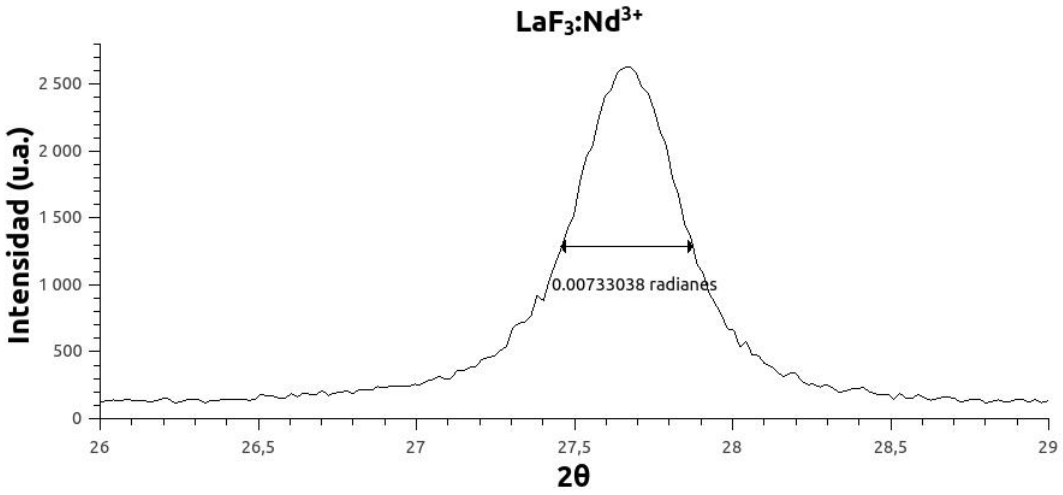

Figura 3.30. Gráfica 2θ vs. Intensidad.

.

Para obtener el tamaño aproximado de las nanopartículas se hace usó dela ecuación (9). Reemplazando los parámetros en la ecuación anterior se determinó el valor del tamaño de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$, la cual fue: $D \approx 20nm$

3.5 Imágenes térmicas de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$.

A continuacón se hace evidencia de las transiciones no radiativas, las cuales se manifiestan con un aumento de temperatura. El aumento de temperatura se logró al hacer incidir el haz del láser de 808nm sobre las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$ disueltas en agua destilada.

3.5.1 Equipos usados para la toma de imágenes térmicas.

Cámara Térmica

La cámara de modelo HT-02 es una cámara de imágen térmica que combina las funciones de medición de temperatura de la superficie y las imágenes térmicas en tiempo real. La cámara también está equipada con una cámara de visión.

Las imágenes térmicas se almacenan en una tarjeta de memoria desmontable, la cámara tiene la capacidad de medir la temperatura en el rango de -20°C a +300°C(véase en la figura 3.31).

Figura 3.31. Cámara térmica de imágenes de modelo HT-02.

Módulo de láser IR de 800nm

Es un láser que emite radiación infrarroja, cuyo modelo es DPSSL DRIVER II. El láser trabaja con una longuitud de onda de 808nm y una potencia que puede ser graduada hasta 2,4 W además cuenta con una llave de prendido y apagado como se observa en la figura 3.32.

Figura 3.32. Módulo de Láser IR de 808nm

Lente convergente

La lente convengente de marca Leybold tiene la finalidad de concentrar el haz de luz emitido por el láser. Este punto de concetración se llama foco(ver figura 3.33).

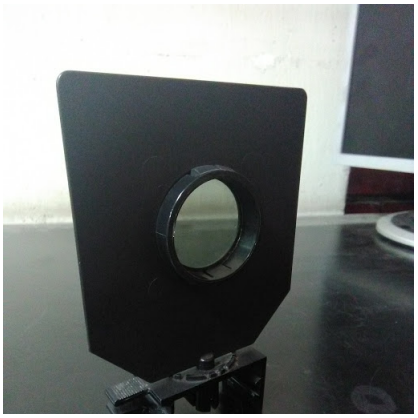

Figura 3.33. Lente convergente de marca Leybold

Cubeta de cuarzo para UV-VIS

La cubeta de cuarzo para espectrofotómetros UV-VIS tiene un rango de longitud de onda: 190-1100nm, además incluye una tapa de color blanco de PTFE. La cubeta de cuarzo tiene las siguientes dimensiones, 1cm×1cm×4,5cm y tiene la particularidad que las dos paredes opuestas son pulidas, por la cual incide el haz de luz proveniente del láser como se observa en la figura 3.34.

El rango de longitud de onda que presenta la cubeta de cuarzo es:
340nm - 2500nm.

Figura 3.34. Cubeta de cuarzo UV-VIS.

3.5.2 Resultados obtenidos

Para la toma de las imágenes térmicas nos basamos en el siguiente esquema, como se observa en la figura 3.35.

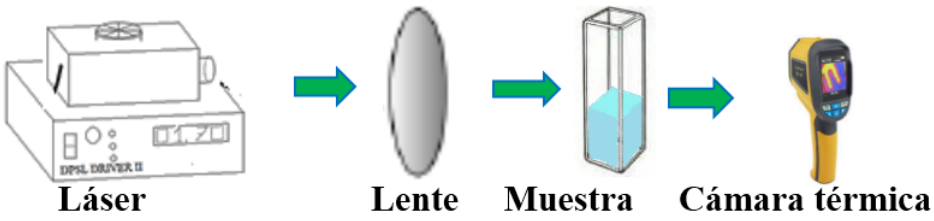

Figura 3.35. Esquema para la toma de imágenes térmicas.

A continuación se procede a mecionar los pasos para la obtención de las imágenes térmicas.

Se realiza el montaje de equipos para la toma de imágenes térmicas, como se ve en la figura 3.36.

Figura 3.36. Montaje para la obtención de las imágenes térmicas.

Se colocó las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$ dentro de una cubeta de cuarzo.

En la cubeta de cuarzo se virtió agua destilada, para luego ser agitada con la finalidad que las nanopartículas esten suspendidas.

Se hizó incidir la radiación IR sobre una lente convergente el cual permitió la concetración del haz de luz en el punto focal, en dicho punto se colocó la cubeta de cuarzo con las nanopartículas para luego empezar a tomar las imágenes térmicas.

Para este experimento el láser trabajó con una potencia de 1,7W y a una longitud de onda de 808nm.

En la figura 3.37 se observa la imágen térmica tomada al agua destilada contenida en la cubeta de cuarzo, observándose una temperatura de 21,5°C la cual coincidia con la temperatura del ambiente.

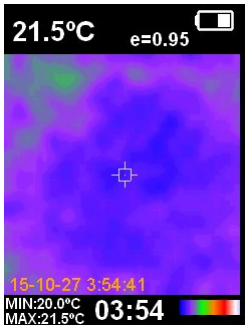

Figura 3.37. Imágen térmica del agua destilada.

Para la figura 3.38 se observa un aumento de temperatura, alcanzado el valor de 45,2°C. El aumento se debió a la presencia de las nanopartículas disueltas en el agua destilada.

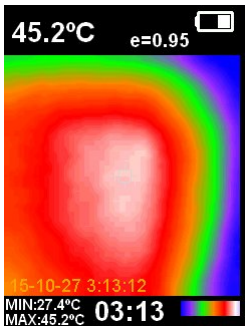

Figura 3.38. Imágen térmica de las nanopartículas de $LaF_3 : Nd^{3+}$ disueltas en agua destilada.

Las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$ representadas por su estado basal $^4I_{9/2}$ son excitadas por un láser de 808nm, esto trae como consecuencia la transición de electrones de valencia a estados menos estables pero de mayor energía, tales como $^4F_{7/2}$ y $^4S_{3/2}$. Mediante una dexecitación no radiativa los estados $^4F_{7/2}$ y $^4S_{3/2}$ decaen al estado $^4F_{3/2}$, el estado $^4F_{3/2}$ decae al estado $^4I_{9/2}$ por un proceso radiativo (ver la figura 3.39).

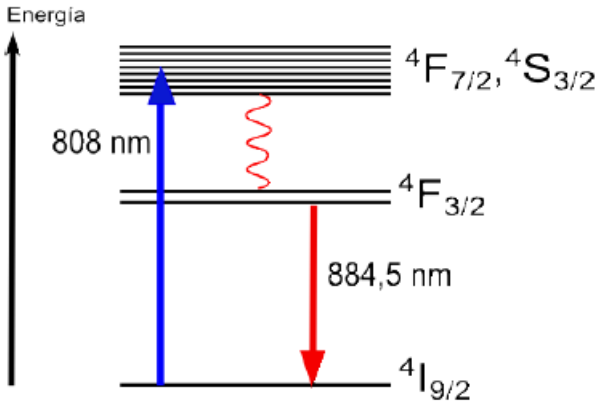

Figura 3.39. Diagrama de niveles del Nd^{3+}[17].

4 CONCLUSIONES

• Se sintetizó nanopartículas de $LaF_3 : Nd^{3+}$ eficientemente por el método $Wet - Chemistry$, variando las concentraciones del material dopante Nd^{3+} .

• Se obtuvó el espectro de absorción para la muestra $LaF_3 : Nd^{3+}$. Del espectro se hallaron los valores de energía que se aproximan a los valores dados en el diagrama de Dieke, lo que significa que el espectro de absorción le corresponde al ión Nd^{3+}.

• Se determinó en primera aproximación el tamaño de la muestra, $D \approx 20nm$. La magnitud del tamaño de la muestra, nos indica que estamos hablando de nanopartículas.

• Las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$ al ser incididas por un láser IR de 808nm, tuvieron una variación de temperatura de 23,7°C. Por ello son excelentes candidatas para terápias fototérmicas.

• Por último, trabajar en colaboración con instituciones relacionadas al área biológica y tecnológica para darle una funcionalidad a las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$.

5 RECOMENDACIONES

• En el proceso de síntesis de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$, se debe respetar las 3 horas correspondientes al goteo.

• La concentración del material dopante es determinante(a partir del 25 atm) para evidenciar sus propiedades ópticas.

• Para obtener las imágenes térmicas, previamente se debe agitar el agua destilada (la cual está colocada en la cubeta de cuarzo) con el fin tener las nanopartículas dispersas.

6 REFERENCIAS

[1] J. García Solé, L.E. Bausá, and D. Jaque. *An introduction to the Optical Spectroscopy of inorganic Solids.* John Wiley & Sons, 2005.

[2] Pedro Villanueva Delgado, *" Caracterización de NaYF4 Dopado con Yb y Tm"*, Universidad de Cantabria, Santander 2012.

[3] V. N. Makhov. *VUV spectroscopy of rare earth ions solids: recent studies and possible applications*,2008.

[4] B. Henderson, G. F. Imbusch. *Optical Spectroscopy of inorganic Solids* . Oxford Science, New York, 1989.

[5] B.H. Bransden, C.J. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules "*. Prentice Hall, 2003.

[6] Sordillo LA, Pu, Y., Pratavieira S., Budansky Y., Alfano RR., J Biomed Opt. 2014 May;19(5):056004. doi: 10.1117/1.JBO.19.5.056004.

[7] Fausto Ramos Lara, *"ESPECTROSCOPÍA ÓPTICA DEL ION* Nd^{3+} *EN LOS CRISTALES* $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ *Y* $Bi_{12}SiO_{20}$*, UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA "*, 2002.

[8] Masoud Majidiyan, Rooh Allah Taghavimendi, Larousse Khosravi Khorashad3, Gholam Hossein Khorrami and Hadi Arabshahi, IJETAE 2250-2459, Volumen 2, Issue 9, September 2012.

[9] P.Novák, J. Kunes, K. Kmizek.arXiv:1407.7669 v1, Jul 2014.

[10] Jesus P., Emilio M. , Síntesis asistida por microondas de sólidos inórganicos, 2011.

[11] Rodolfo Zanella, Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño, Vol. 5, N_0 1, enero-junio, 2012.

[12] https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/TAQ/curso0304/taq - 05.pdf

[13] Stephen A., John A., L. L. Chase, L. K. Smith, N. D. Nielsen, and William F. Krupke, *" Spectroscopy and gain measurements of Nd^{3+} in SrF_2 and other fluoride-structure hosts"*, J. Pot. Soc. Am. B/Vol. 8, No. 4/April 1991.

[14] Gui L., Cui X., Wei W. , Peng B., Fan D., *" Effects of different ligands on luminescence properties of $LaF_3 : Nd$ nanoparticles"*, JOURNAL OF RARE EARTH, Vol. 31, No 7, July 2013, P. 645.

[15] Alenxander V., Karel K., Laurists P., Kerda K., Alexandra N., Stanislav F., Alexander B., Ilmo S., Mihkel R., Vaino S. and Yurii O., *" Relation of Crystallinity and fluorescent Properties of $LaF_3 : Nd^{3+}$ Nanoparticles Systhesized with Different Water-Based Techniques"*,Material Science inc. Nanomaterials Polymers, DOI 10.1002/slct201701075.

[16] Alonso J. Viudez Navarro, *" Síntesis, caracterización y ensamblaje de nanop artículas de oro protegidas por monocapas moleculares"*, Universidad de Córdoba, Córdoba 2011.

[17] Elius P., Rubén P., Carmen E., Jose Manuel H., Hector L., Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI, REVCIUNI 18(1)(2015)54-58.

7 ANEXO

7.1 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM).

La Microscopía de Barrido Electrónico se emplea para determinar el tamaño y forma a través del detector de rayos X y la composición de las nanopartículas.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secundary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite colectar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

7.2 Imágenes SEM de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$.

Con el análisis de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$ por microscopía de barrido electrónico(SEM) se permitió conocer su morfología y tamaño. En la figura A1 se observa imágenes SEM de las nanopartículas con un aumento de x20,000(a), x50,000(b), x150,000(c) y x370,000(d) las cuales estaban a escala de $1\mu m$, $100nm$, 100 nm y $10nm$ respectivamente.

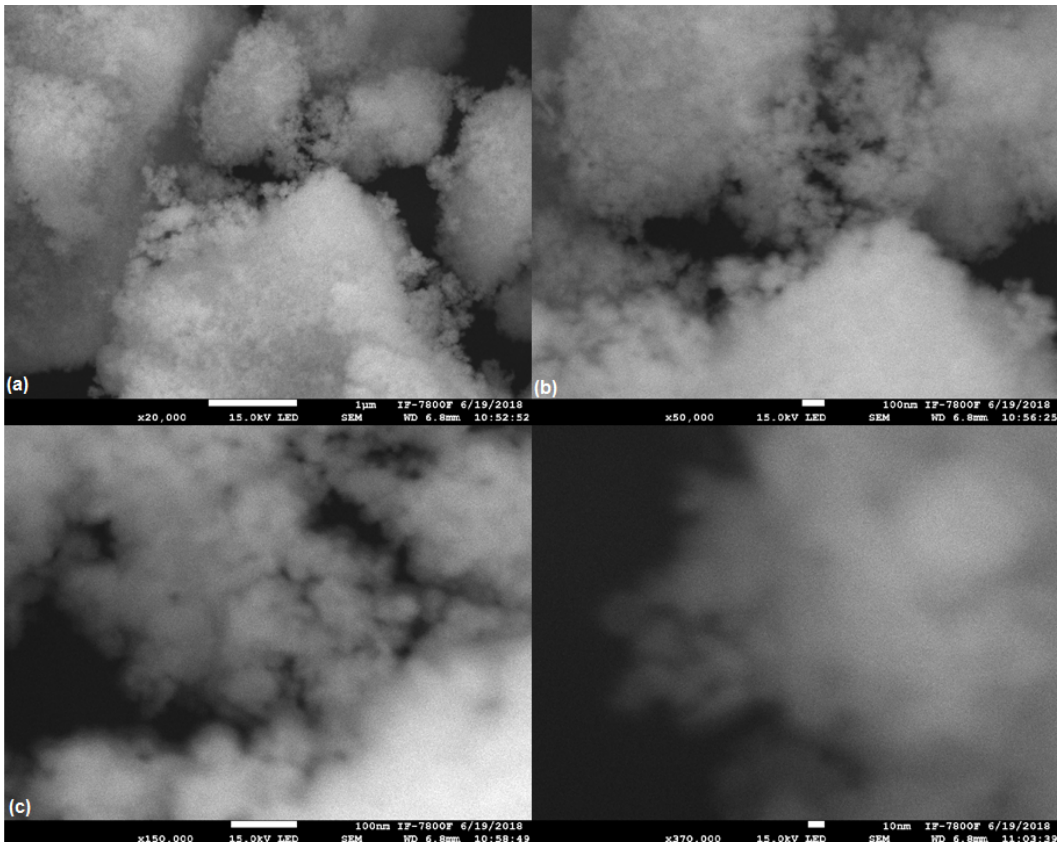

Figura A1. Imágenes SEM para las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$, con un aumento de x20,000(a), x50,000(b), x150,000(c) y x370,000(d).

Para la determinación del tamaño y la forma de las nanopartículas se hace uso del programa *AZtev* y la figura A1(d) .

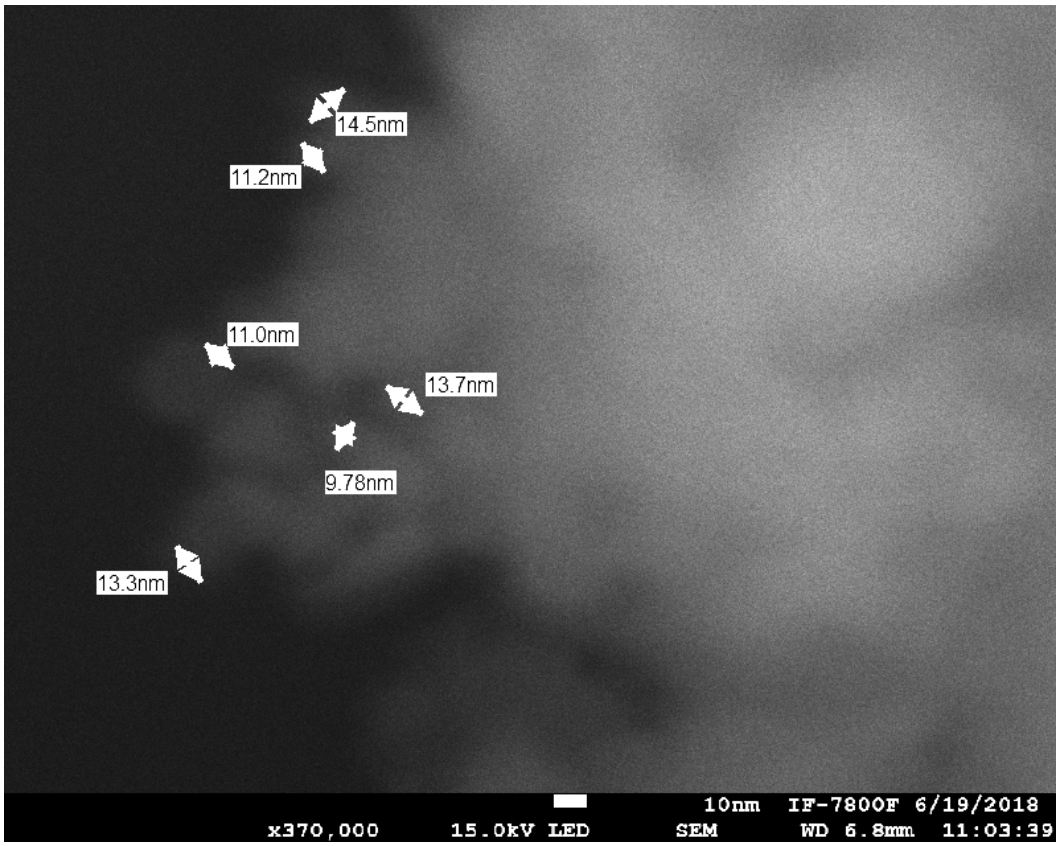

Figura A2. Tamaño de las nanopartículas medido por SEM.

Analizaremos la figura A3 para determinación la concentración de la muestra.

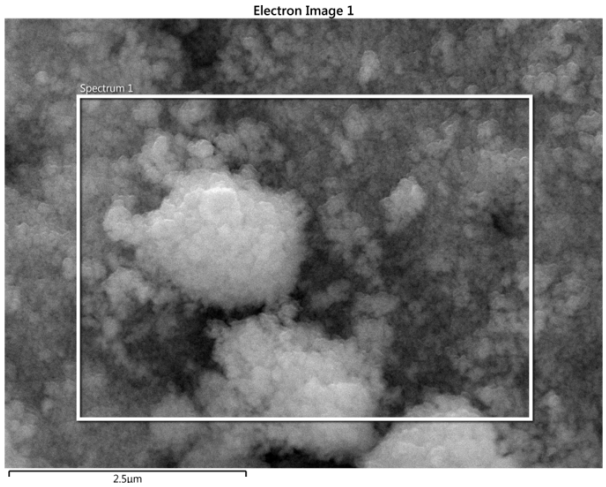

Figura A3. Imagen SEM para ver la concetración de la muestra.

Para la región limitada en la figura A3 y el software *AZtev* encontramos la concetración de la muestra como se observa en la figura A4.

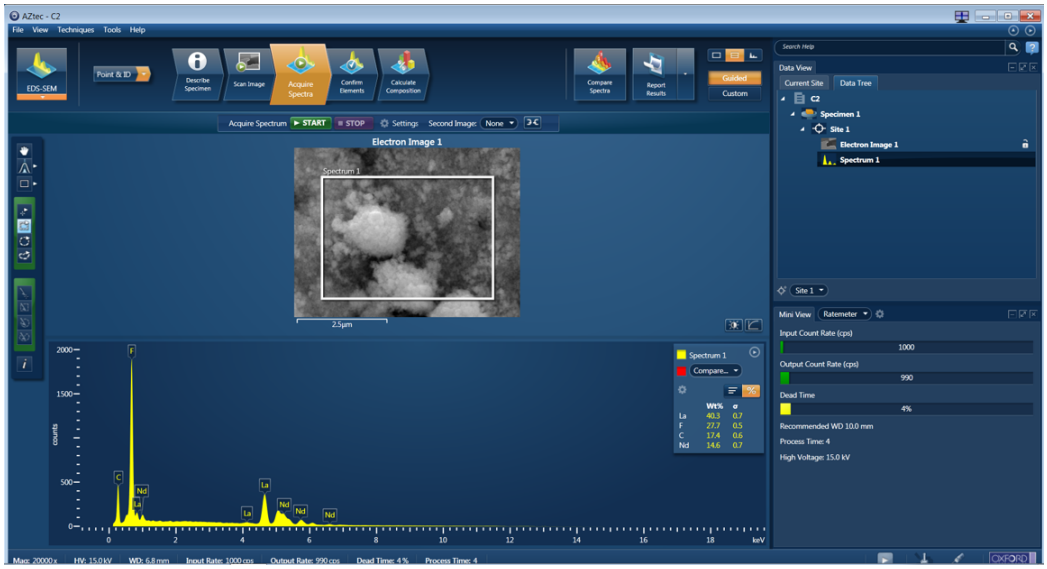

Figura A4. Análisis de la muestra $LaF_3 : Nd^{3+}$.

En la figura A5. observamos como las nanopartículas esta compuesta por Nd, La y F.

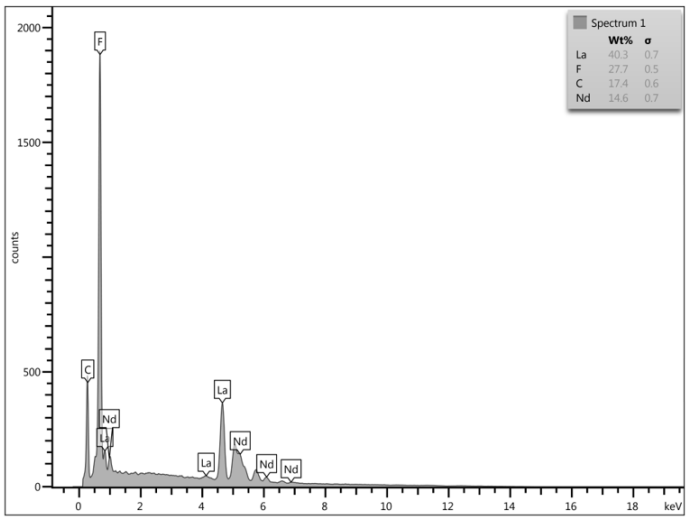

Figura A5. Concentración de la muestra $LaF_3 : Nd^{3+}$.

A continuación presentamos en la tabla A1 las cantidades de los componentes presentes en la nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$.

Tabla A1. Concentración de las nanopartículas $LaF_3 : Nd^{3+}$.

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label
C	K series	3.18	0.03180	17.44	0.57	44.00	C Vit
F	K series	39.06	0.07669	27.67	0.49	44.14	CaF2
La	L series	16.92	0.15179	40.34	0.70	8.80	LaB6
Nd	L series	5.52	0.05515	14.55	0.72	3.06	Nd (v)
Total:				100.00		100.00	